UNIVERSITE DE LAUSANNE - FACULTE DES SCIENCES
Laboratoire de Chimie-Physique et d'Electrochimie.
Directeur : Prof. Charles HAENNY

T H E S E
présentée
à la Faculté des Sciences de l'Université de Lausanne
pour obtenir le grade de docteur ès sciences
par

Maurice BETTEX
Ingénieur - chimiste

Bâle
Printa S.A.
1961

Etude de piles de concentration :

a) Détermination des nombres de transport;
b) Le rôle de la jonction de KCl sat. dans les piles de concentration.

UNIVERSITE DE LAUSANNE - FACULTE DES SCIENCES

Laboratoire de Chimie-Physique et d'Electrochimie.

Directeur : Prof. Charles HAENNY

Etude de piles de concentration :

a) Détermination des nombres de transport;

b) Le rôle de la jonction de KCl sat. dans les piles de concentration.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

THESE

présentée

à la Faculté des Sciences de l'Université de Lausanne

pour obtenir le grade de docteur ès sciences

par

Maurice BETTEX

Ingénieur - chimiste

Bâle

Printa S.A.

1961

Université de Lausanne
Faculté des Sciences

Vu le rapport présenté par le jury d'examen, composé de M. le professeur Ch. Haenny, M. Ch. Tschäppät et M. le professeur A. Perrier, doyen de la Faculté, le Conseil de Faculté autorise l'impression de la thèse de

MONSIEUR MAURICE BETTEX

intitulée: "Etude de piles de concentration :

a) Détermination des nombres de transport

b) Le rôle de la jonction de KCl saturé dans les piles de concentration."

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Lausanne, le 17 décembre 1946.

Le doyen de la Faculté des Sciences:

A. Perrier.

Les recherches qui font l'objet de ce mémoire ont été effectuées au Laboratoire de Chimie-Physique et d'Electrochimie de l'Université de Lausanne.

Mon travail a été inspiré et dirigé par feu Monsieur le Professeur Marcel Duboux dont j'évoque la mémoire avec une profonde reconnaissance. Je remercie également Monsieur le Docteur Tschäppät pour l'intérêt qu'il n'a cessé de porter à mes recherches, ainsi que Monsieur le Professeur Ch. Haenny pour les précieux conseils qu'il m'a donnés dans l'achèvement de ma thèse.

TABLE DES MATIERES

Etude de piles de concentration.

Introduction:

1) Définition de l'activité 1
2) Propriétés thermodynamiques des piles 6
3) Piles de concentration avec transport 9
4) Pile de concentration sans transport 13
5) But du travail 15

Première partie:

Déterminations des nombres de transport

Principes.

1) Mesure des nombres de transport par la méthode des f.é.m. 27
2) Mesure des nombres de transport par la méthode d'Hittorf 29

Méthode expérimentale.

Préparation des électrodes 36
Produits utilisés et leur purification 40
Préparation des solutions 42
Mesure des forces électromotrices 43
Montage de la pile à 1 liquide 45
Montage de la pile à 2 liquides 46
Mesure des nombres de transport par la méthode d'Hittorf 51
Appareillage de Noyes 53
Mode opératoire 56

Résultats.

Résultats f.é.m. 65
Résultats Hittorf 72

Résumé. 77

Deuxième partie:

Le rôle de la jonction de KCl sat. dans les piles de concentration.

Principes. 80

1) Piles de concentration avec jonction de KCl sat. 80

2) Calcul des potentiels de contact 87

Méthode expérimentale. 88

Résultats. 90

Détermination des potentiels de contact 96

Influence de la jonction de KCl sat. sur la f.é.m. des piles de concentration 99

Résumé. 101

ETUDE DE PILES DE CONCENTRATION

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546820_0046

I N T R O D U C T I O N .

1) Définition de l'activité

Dans un gaz parfait, à température constante, la variation de l'énergie libre $\Delta \underline{F}$ correspondant à une détente isotherme et réversible est donnée par la formule :

$$(1) \qquad -\Delta \underline{F} = RT.\ln \frac{p_2}{p_1}$$

où p_1 = pression initiale

p_2 = pression finale

Van t'Hoff et Arrhénius ont assimilé la dilution d'une solution à la détente d'un gaz parfait, la pression osmotique de la solution jouant le rôle de la pression dans le cas du gaz. L'équation (1) devient alors pour la dilution d'une solution de la concentration c_1 à la concentration c_2 :

$$(2) \qquad -\Delta \underline{F} = RT.\ln \frac{c_2}{c_1}$$

où c_1 et c_2 désignent les concentrations dans les solutions en question, concentrations que l'on peut d'ailleurs définir de différentes manières.

Nernst étendit les concepts contenus dans la formule (2) à l'étude des potentiels d'électrodes plongeant dans des solutions de leurs ions. Il admit qu'un équilibre peut s'établir entre la pression osmotique de la solution d'une part et une hypothétique pression de dissolution des électrodes d'autre part. Il aboutit ainsi à la formule :

$$(3) \qquad e = \frac{RT}{nF} \ln \frac{\mathcal{P}}{P}$$

où $\mathcal{P}$ = pression osmotique de la solution

P = pression de dissolution des électrodes.

Il chercha aussi à utiliser la conception de la dissociation électrolytique, introduite pour expliquer les valeurs mesurées des pressions osmotiques, pour rendre compte également des forces électro-motrices mesurées pour les piles, en multipliant les concentrations par le degré de dissociation α. Les potentiels d'électrodes deviennent alors :

$$(4) \qquad e_1 = A + \frac{RT}{NF} \ln c_a \cdot \alpha \text{ pour le cation}$$

$$(4') \qquad e_2 = B - \frac{RT}{NF} \ln c_b \cdot \alpha \text{ pour l'anion}$$

où e_1 = différence de potentiel entre l'électrode a et la solution où elle plonge, solution qui contient l'ion formé par a à la concentration c_a ;

et e_2 = différence de potentiel entre l'électrode b et la solution où elle plonge, solution qui contient l'ion formé par b à la concentration c_b .

N = valence de l'anion = valence du cation

La force électro-motrice E de la pile est donnée par :

$$(5) \qquad E = e_2 - e_1 = (B - A) - 2 \frac{RT}{NF} \ln c \cdot \alpha$$

où $c_a = c_b$, ce qui est vrai pour un sel AB.

Il s'avéra alors que les degrés de dissociation donnés par conductimétrie n'étaient pas du tout ceux qui permettaient d'obtenir à partir de (5) des valeurs de E en accord avec l'expérience.

Lewis, s'occupant tout d'abord des gaz, puis des solutions, proposa de suivre un chemin inverse : définir, pour chaque état thermodynamique d'un système, une grandeur a, l'activité, qui a les propriétés suivantes :

$$(I) \qquad - \Delta F = RT.\ln a_1/a_0$$

où ΔF est la variation d'énergie libre partielle

molaire dans le système, en passant réversiblement à température constante d'un état 1 ($\underline{F}_1$, a_1) à un <u>état de référence</u> ($\underline{F}_o$, a_o).

(II) Puisque l'énergie libre $\underline{F}$ n'est connue qu'à une constante près, on choisit l'état de référence tel que $\underline{F}_o = 0$ et par suite $a_o = 1$. Il en résulte que pour toute température, ces activités donnent une échelle logarithmique des énergies libres.

Nous pouvons alors remplacer dans les équations (4) et (4') les produits $c_a.\alpha$, et $c_b.\alpha$, par a_a et a_b, que nous appellerons les activités des ions dans la solution en question.

Si nous indiquons les concentrations en molécules-gramme dissous dans 1000 gr. de solvant, c'est-à-dire en <u>molalité</u> ou <u>molarité m</u> (grandeur qui a l'avantage d'être indépendante de la température), nous aurons pour les sels mono-monovalents, en admettant la dissociation totale :

(6) $$a_a = m.\gamma_a$$

(7) $$a_b = m.\gamma_b$$

Il s'ensuit pour γ_a et γ_b, les coefficients d'activi-

té :

$$(6') \qquad \gamma_a = \frac{a_a}{m}$$

$$(7') \qquad \gamma_b = \frac{a_b}{m}$$

Par définition, l'activité moyenne de la solution $a_{\pm}$ est égale à la moyenne géométrique des activités individuelles :

$$(8) \qquad a_{\pm} = \sqrt{a_a \cdot a_b}$$

et l'on introduit tout naturellement un coefficient d'activité moyen :

$$(9) \qquad \gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_a \cdot \gamma_b} = \frac{a_{\pm}}{m_{\pm}} = \frac{a_{\pm}}{m}$$

car $m_{\pm} = \sqrt{m_+ \cdot m_-} = \sqrt{m^2} = m$

$m_+ = m_- = m$, pour les sels mono-monovalents.

2) Propriétés thermodynamiques des piles

Considérons une pile formée de deux électrodes, plongeant dans un électrolyte contenant des ions correspondant aux électrodes. Soit $(\psi' - \psi'')$ la différence de potentiel entre les deux électrodes et dq la charge transportée qui correspond à une variation d'énergie libre égale à dF. A température et pression constantes, la variation d'énergie libre est liée au travail électrique réversible par l'équation :

$$(10) \qquad -dF = (\psi' - \psi'')\, dq$$

Cette relation n'est valable que pour les réactions réversibles, qui remplissent les conditions suivantes :

1) Aucun changement ne doit avoir lieu à l'intérieur de la pile en l'absence de courant;

2) tout changement qui se produit effectivement pendant le passage du courant doit être inversé si l'on inverse le sens du courant.

En outre, une pile n'est intéressante pour des recherches thermodynamiques que si l'on connaît le résultat net de toutes les réactions chimiques qui s'effectuent.

Si toutes ces conditions sont remplies, nous sommes en mesure d'évaluer le travail électrique réversible $(\psi' - \psi'').dq$, et par conséquent la variation d'énergie libre qui correspond à une réaction connue.

Si la force électromotrice E d'une pile est exactement compensée par une force électromotrice extérieure de manière que la pile ne débite ni n'absorbe aucun courant, la force électromotrice E est maxima. Si la pile fournit une quantité d'électricité infiniment petite dq, le travail électrique réversible effectué sera E.dq . La différence de potentiel $(\psi' - \psi'')$ sera égale à E, et nous aurons la relation :

(11) $$- dF = E.dq$$

En vertu des lois de Faraday nous aurons :

(12) $$- \Delta F = NFE$$

où N = nombre d'équivalents-gramme qui est entré en réaction par suite du fonctionnement de la pile et F = 1faraday = 96490 coulombs.

(Le signe - est conforme à la convention de Lewis et Randall *, selon laquelle une valeur posi-

---

* "Thermodynamics and the Free Energy of chemical Substances", New-York, 1923.

tive de E correspond à une diminution d'énergie libre $\Delta \underline{F}$.)

En exprimant la variation d'énergie libre d'une réaction chimique en fonction des activités des corps réagissants (a) et des corps formés (a') nous pouvons écrire la relation :

$$\Delta \underline{F} - \Delta \underline{F}_o = RT \ln \frac{a'}{a} \qquad (13)$$

$\Delta \underline{F}$ est la variation de l'énergie libre partielle molaire correspondant à la réaction en général et $\Delta \underline{F}_o$ est cette variation d'énergie libre, quand les activités des corps pouvant donner lieu à cette réaction sont égales à l'unité.

Si nous mesurons l'énergie libre d'une réaction à l'aide d'une pile, nous pouvons combiner cette équation avec l'équation (12) pour obtenir :

$$E = E_o - \frac{RT}{NF} \ln \frac{a'}{a} \qquad (14)$$

où :

$$E_o = - \Delta \underline{F}_o / NF$$

E_o à la température de référence est appelée la force électro-motrice normale de la pile. Il est évident que E_o est égale à E si les activités des constituants sont égales à l'unité. On obtient la valeur de E_o par extrapolation, en opérant avec des solutions toujours plus diluées.

3) Piles de concentration avec transport

Considérons la pile de concentration avec transport réversible par rapport à l'anion, suivante:

B) $$- \underset{e_1}{Hg} \,/\, Hg_2Cl_2 \,/\, \underset{m_1}{HCl} \,/\, \underset{e_3\ m_2}{HCl} \,/\, Hg_2Cl_2 \,/\, \underset{e_2}{Hg} +$$

où $m_1 > m_2$ sont les molalités des solutions d'acide chlorhydrique,

e_1 et e_2 sont les potentiels des électrodes,

e_3 est le potentiel de diffusion à la jonction des deux solutions m_1 et m_2 .

A l'électrode positive, le mercure se dépose en laissant en solution des ions chlore en proportion équivalente. La réaction peut s'écrire comme suit:

$$Hg_2Cl_2 + 2 \ominus = 2\ Hg + 2\ Cl^-$$

ou $$Hg_2^{++} + 2\ Cl^- + 2 \ominus = 2\ Hg + 2\ Cl^-$$

Le potentiel de l'électrode est donné par la relation:

$$e_2 = e_{o(Hg)} + \frac{RT}{F} \ln a_{Hg(2)}$$

En vertu du produit de solubilité:

$$K = a_{Hg(2)} \cdot a_{Cl(2)}$$

la relation peut s'écrire:

$$e_2 = e_{o(Hg)} + \frac{RT}{F} \ln \frac{K}{a_{Cl(2)}} =$$

$$= e_{o(HgCl)} + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{Cl(2)}} = e_{o(HgCl)} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl(2)}$$

A l'électrode négative, il se produit le phénomène inverse:

$$2\ Hg + 2\ Cl^- = Hg_2Cl_2 + 2\ominus$$

ou $$2\ Hg + 2\ Cl^- = 2\ Hg^+ + 2\ Cl^- + 2\ominus$$

et le potentiel correspondant sera:

$$e_1 = e_{o(HgCl)} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl(1)}$$

La force électromotrice due aux seuls potentiels d'électrodes est:

$$e_1 - e_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl(2)}}{a_{Cl(1)}}$$

Le potentiel de diffusion est exprimé par la formule de Nernst:

$$e_3 = n_a \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl(1)}}{a_{Cl(2)}} + n_c \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H(2)}}{a_{H(1)}}$$

n_a et n_c étant les nombres de transport de l'anion et du cation.

La force électromotrice de la pile complète sera donc:

$$E_B = e_1 - e_2 + e_3$$

$$E_B = (1 - n_a) \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl(2)}}{a_{Cl(1)}} + n_c \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H(2)}}{a_{H(1)}}$$

qui se réduit à:

(15) $$E_B = n_c \frac{RT}{F} \ln \frac{a_H \cdot a_{Cl}\,(2)}{a_H \cdot a_{Cl}\,(1)}$$

Examinons une autre pile avec transport réversible pour le cation:

C) $$+ H_2 \,/\, \underset{e_1}{\overset{m_1}{HCl}} \,/\, \underset{e_3}{\overset{m_2}{HCl}} \,/\, H_2 \,- \quad e_2$$

D'après les conventions la force électromotrice de la pile complète sera:

$$E_C = e_1 - e_2 + e_3$$

La réaction aux électrodes est la suivante:

$$\tfrac{1}{2} H_2\,(p) = H^+(m) + \ominus$$

Les potentiels correspondants sont:

$$e_1 = e_o + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H(1)}}{p_H^{\frac{1}{2}}}$$

$$e_2 = e_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H(2)}}{p_H^{\frac{1}{2}}}$$

La force électromotrice due aux électrodes seules est:

$$e_1 - e_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H(1)}}{a_{H(2)}}$$

Le potentiel de diffusion e_3 est le même que dans la pile précédente:

$$e_3 = n_c \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H(2)}}{a_{H(1)}} + n_a \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl(1)}}{a_{Cl(2)}}$$

La force électromotrice de la pile complète devient:

(16) $$E_C = n_a \frac{RT}{F} \ln \frac{a_H \cdot a_{Cl(1)}}{a_H \cdot a_{Cl(2)}}$$

4) Pile de concentration sans transport

En supprimant dans les deux piles précédentes la jonction liquide à travers laquelle le transport d'ions communs peut s'effectuer, nous aurons une pile sans transport. Le schéma en est le suivant:

A) $- \underset{e_1}{Hg} / \underset{}{Hg_2Cl_2} / \underset{m_1}{HCl} / \underset{e_2}{H_2} / \underset{e_3}{HCl}\,{}^{m}{}_{2} / \underset{e_4}{Hg_2Cl_2} / Hg +$

En tenant compte des conventions concernant les différences de potentiel qui entrent en jeu e_1 , e_2 , e_3 , e_4 , la force électromotrice de la pile complète sera donnée par:

$$E_A = e_1 - e_2 + e_3 - e_4$$

En introduisant dans cette égalité les valeurs de e_1 e_2 , e_3 ,et e_4 déjà vues dans le cas des piles avec transport, on peut écrire:

$$E_A = e_{o(HgCl)} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl(1)} - (e_{o(H)} + \frac{RT}{F} \ln a_{H(1)})$$
$$+ e_{o(H)} + \frac{RT}{F} \ln a_{H(2)} - (e_{o(HgCl)} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl(2)})$$

En combinant ces différents termes, on obtient:

$$(17) \qquad E_A = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_H \cdot a_{Cl(2)}}{a_H \cdot a_{Cl(1)}}$$

Remarques:

a) Pratiquement nous avons obtenu la force électromotrice de la pile sans transport A) en faisant la différence entre les forces électromotrices de deux piles à un liquide du schéma suivant:

A ') $+ \; Hg \,/\, Hg_2Cl_2 \,/\, {}_{e_1}HCl\; m_1 \,/\, {}_{e_2}H_2 \; -$

et

A'') $+ \; Hg \,/\, Hg_2Cl_2 \,/\, {}_{e_4}HCl\; m_2 \,/\, {}_{e_3}H_2 \; -$

pour lesquelles

$$E_{A'} = e_1 - e_2 = E_o - \frac{RT}{F} \ln a_H \cdot a_{Cl} \quad (1)$$

$$E_{A''} = e_4 - e_3 = E_o - \frac{RT}{F} \ln a_H \cdot a_{Cl} \quad (2)$$

En soustrayant $E_{A''}$ de $E_{A'}$ on obtient la formule (17)

$$E_{A'} - E_{A''} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_H \cdot a_{Cl}\,(2)}{a_H \cdot a_{Cl}\,(1)} = E_A$$

---

b) En soustrayant membre à membre les équations (15) et (16) qui expriment les forces électromotrices des piles avec transport:

$$E_B = n_c \frac{RT}{F} \ln \frac{a_H \cdot a_{Cl}\,(2)}{a_H \cdot a_{Cl}\,(1)}$$, réversible pour l'anion

$$E_C = n_a \frac{RT}{F} \ln \frac{a_H \cdot a_{Cl}\,(1)}{a_H \cdot a_{Cl}\,(2)}$$, réversible pour le cation

on obtient:

$$E_B - E_C = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_H \cdot a_{Cl}\,(2)}{a_H \cdot a_{Cl}\,(1)} = E_A$$

La différence des forces électromotrices des deux piles avec transport B) - C) devra donc être égale à celle de la pile sans transport A).

5) But du travail.

Nous savons que l'activité moyenne des sels dissous peut être calculée à partir des forces électromotrices de deux types de piles:

a) Les piles à un liquide où les deux électrodes plongent dans une même solution;

b) et les piles à deux liquides dans lesquelles les concentrations des solutions des deux électrodes sont différentes.

Or, si dans le premier cas, les formules reliant la force électromotrice de la pile aux activités moyennes de l'électrolyte sont établies sans ambiguité, il n'en est pas de même pour les piles à deux liquides. Celles - ci comprennent un potentiel dit de "jonction" qui apparaît au contact des solutions.

En effet, si l'on met en présence deux solutions d'électrolytes à des concentrations différentes, la plus concentrée tend à diffuser dans la plus diluée. Par suite de l'inégalité de

la mobilité des ions, le front de diffusion sera constitué par les ions les plus rapides derrière lesquels cheminent les ions de signe contraire. Ainsi, lorsque le cation est plus mobile que l'anion, la solution diluée se chargera positivement par rapport à la solution concentrée. Il en résulte donc une différence de potentiel qui est fonction des vitesses relatives des ions.

La détermination de ces potentiels est très délicate et n'est possible que dans quelques cas spéciaux. Lorsque deux solutions d'un même électrolyte, sont mises en contact, on peut calculer ce potentiel de diffusion par la formule classique tirée de la théorie de Nernst:

$$\pi_d = \frac{RT}{F} \left(\frac{n_c}{z_+} \ln \frac{a_+(2)}{a_+(1)} + \frac{n_a}{z_-} \ln \frac{a_-(1)}{a_-(2)} \right)$$

valable pour une pile réversible par rapport à l'anion où $m_1 > m_2$

n_a et n_c sont les nombres de transport de l'anion et du cation,

a_+ et a_- les activités individuelles des ions dans les solutions (1) et (2),

z_+ et z_- leurs valences.

En revanche, la détermination du po-

tentiel de diffusion se complique et devient incertaine dans le cas de deux électrolytes différents. Plusieurs formules ont été proposées, notamment celle de Plank [1], basée sur un raisonnement thermodynamique, et valable pour des ions de même valence n.

L'expression est:

$$\pi_d = \frac{RT}{F} \ln \xi$$

la quantité ξ étant définie par l'équation:

$$\xi \frac{u_1 c_1 = u_2 c_2}{v_1 c_1 - \xi v_2 c_2} = \frac{\ln \frac{c_1}{c_2} - \ln \xi}{\ln \frac{c_1}{c_2} + \ln \xi} \cdot \frac{\xi c_1 - c_2}{c_1 - \xi c_2}$$

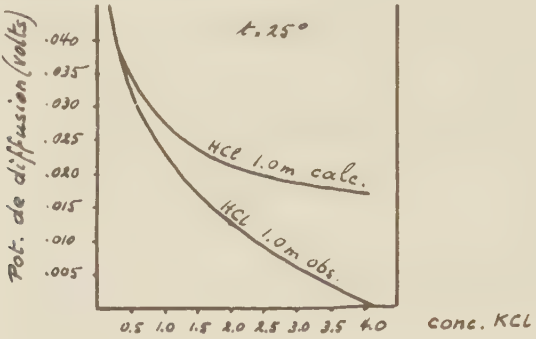
où c_1 et c_2 sont les concentrations des deux solutions,

u_1, u_2, v_1, v_2 les mobilités des cations et des anions à la dilution infinie.

Fales et Vosburgh [2] ont contrôlé cette formule et ont montré qu'elle ne donne pas de résultats satisfaisants pour des potentiels de diffusion entre KCl X m. - HCl 1,0m. et KCl X m. - HCl o,1 m. où X varie de o,1 à 4,1.

1) (Ann. Physik, 40 . 561 (1890)).
2) J. Am. Chem. Soc. 40 . 1291 (1918).

En reportant graphiquement les potentiels de diffusion mesurés et calculés, en fonction de la concentration de KCl, ces auteurs ont établi les courbes suivantes:



qui nous montrent que l'écart entre les valeurs données par la formule de Plank et les valeurs mesurées augmente au fur et à mesure que la concentration du KCl augmente. On peut en déduire que la formule de Plank n'est pas applicable au calcul des potentiels de diffusion entre des solutions saturées de KCl et des solutions acides.

Henderson [1] a établi une formule qui se simplifie dans le cas particulier d'un ion commun. Si les cations sont identiques, on obtient pour le potentiel de diffusion l'expression:

$$\pi_d = \frac{RT}{nF} \ln \frac{u + v_1}{u + v_2}$$

Si les anions sont identiques, on obtient:

1) Z. physical Chem. 59. 118 (1907); 63. 325 (1908).

$$\pi_d = \frac{RT}{nF} \ln \frac{u_1 + v}{u_2 + v}$$

Ces deux formules ont été mises sous la forme:

$$\pi_d = \frac{RT}{nF} \ln \frac{\Lambda_1}{\Lambda_2}$$

par Lewis et Sargent [1].

Λ_1 et Λ_2 sont les conductibilités équivalentes des deux solutions étudiées.

Cette expression donne des résultats satisfaisants pour des électrolytes dilués (0,2 n et 0,1 n) mais ne s'applique pas aux solutions concentrées.

D'après Szabó [2], le potentiel de diffusion entre les solutions de HCl et de KCl est une fonction linéaire du logarithme de la concentration pour des solutions de HCl, de molalité allant jusqu'à 0,5 et des solutions de KCl de concentration constante et égale à 4,0 m. Il a établi la formule :

$$e_d = \lambda \log \frac{m_1}{m_2}$$

où λ est un facteur arbitraire et m_1 et m_2 les mo-

1) J. Am.Chem.Soc. 31. 363 1909.
2) Z. Phys.Chem. 174. 39. 1935.

lalités des solutions en contact. Cette formule n'est également pas valable pour les solutions concentrées.

D'après ces constatations, on remarque qu'il est difficile de calculer les potentiels de diffusion entre des solutions d'électrolytes différents. De nombreux auteurs ont eu recours à des artifices expérimentaux qui permettent sinon de les éliminer, du moins de les diminuer considérablement. Ainsi, ils admettent en général que la liaison à l'aide d'un électrolyte tel que KCl, KNO_3 ou NH_4NO_3, dont les deux ions ont des mobilités très voisines, supprime le potentiel de jonction. Par exemple, en utilisant différents électrolytes dans la jonction liquide de la pile suivante:

$$Hg \;/\; Hg_2Cl_2 \;/\; LiCl\ N \;/\; \underset{\text{liquide}}{\text{jonction}} \;/\; LiCl\ \frac{N}{10} \;/\; Hg_2Cl_2 \;/\; Hg$$

on a pu montrer que la solution de KCl sat. donne les résultats les plus proches de la valeur calculée.[1)]

---

1) Mc Kenna: Theoretical Electrochemistry; London 1939. p 278

Tableau:

Jonction liquide	n_a	n_c	F.E.M. obs. volts	F.E.M. cal. volts	Diff. volts
Liaison directe	———	———	0,0361	0,0530	-0,0169
NH_4NO_3 N	0,487	0,513	0,0480	0,0530	-0,0050
NH_4NO_3 10.N	———	———	0,0543	0,0530	+0,0013
KNO_3 sat.	0,488	0,512	0,0510	0,0530	-0,0020
KCL sat.	0,508	0,492	0,0515	0,0530	-0,0015

Ceci explique la faveur accordée à la jonction de KCl sat. Plusieurs expérimentateurs admettent qu' elle supprime le potentiel de diffusion.

Fales et Vosburgh [1] estiment d'après leurs résultats qu'il n'y a pas de potentiel de contact entre une solution 4,1 N de KCl et une solution 0,1 N à 1,0 N de HCl. Corran et Lewis [2] ont basé leurs mesures sur la même hypothèse qui, malheureusement, n'est pas confirmée par des recherches plus récentes: Scatchard [3] et d'autres émettent des doutes quant à l'efficacité de cette méthode, doutes que nous partageons. En effet, les travaux effectués dans notre laboratoire par Duboux et ses élèves, montrent que les

1) J.Am. Chem. Soc. 40. 1291 (1918)
2) id. 44. 1673 (1922)
3) id. 48. 696 (1925)

potentiels de diffusion entre KCl sat. et lutions d'acides sont négligeables en solut diluées mais peuvent atteindre 30 à 40 milliv. en solutions concentrées.

Si nous examinons le travail de Corran et Lewis [1] (Effet du saccharose sur l'activité des ions chlore et hydrogène) nous constatons qu'ils calculent l'activité de l'ion chlore au moyen du type de pile à deux liquides, réversible par rapport à l'anion:

Ag / AgCl / KCl (1) / KCl (2) + sacch. / AgCl / Ag

Le processus de calcul qu'ils utilisent est normal et ne paraît pas être entaché d'erreur de raisonnement. En effet, en faisant usage des postulats de Mac Innes ($a_{Cl} = a_K$) ils aboutissent à la formule suivante:

$$E = 2\, n_K \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl}\,(1)}{a_{Cl}\,(2)}$$

$$= 2\, n_K \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm}\,(1)}{a_{\pm}\,(2)}$$

où a_{Cl} (1) est l'activité de l'ion chlore en milieu de KCl pur de molalité (1),

1) Loc. Cit.

et a_{Cl} (2) est l'activité de l'ion chlore dans le milieu de molalité (2) avec ou sans saccharose.

Cette formule tient compte du potentiel de diffusion par le facteur n_K qui est le nombre de transport de l'ion K (n_K = 0,495). Corran et Lewis admettent que la valeur de n_K est la même en présence de saccharose ou non. Cette supposition semble être confirmée par les résultats obtenus en solution diluée jusqu'à 0,5 m.

Dans une seconde partie de leur travail, ces auteurs ont complété cette étude en remplaçant les solutions de KCL par HCl. Dans ces conditions, ils stabilisent le potentiel de jonction des deux solutions acides de concentrations différentes par une solution de KCl sat., selon le schéma suivant:

Ag / AgCl / HCl (1) / KCl sat. / HCl (2) + sacch./AgCl .

Ils admettent que la force électromotrice de cette pile est donnée par l'expression:

$$(18)\quad E = \frac{RT}{F} \ln \sqrt{\frac{a_H \cdot a_{Cl}\ (1)}{a_H \cdot a_{Cl}\ (2)}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm}\ (1)}{a_{\pm}\ (2)}$$

identique à celle de la page 22 au facteur 2 n_K près, ($n_K \simeq 0,5$)

en négligeant le potentiel de diffusion. Ils ont étudié ce type de piles pour des concentrations d'acide chlorhydrique égales à 0,5 m et 0,1 m. Dans ces milieux, les potentiels de diffusion entre HCl et KCl sat. sont très petits, de l'ordre de 0,3 mV. et peuvent être négligés puisqu'ils sont inférieurs aux limites d'erreur admises. En revanche, ces potentiels de diffusion augmentent rapidement en solutions concentrées et modifient d'une manière appréciable la force électromotrice de la pile. La formule ci-dessus devient inexacte et doit être complétée par un facteur de correction qui tient compte de ces phénomènes.

En admettant que KCl sat. supprime le potentiel de jonction, M. Duboux estime que la formule (18) ne se justifie pas théoriquement et que la force électromotrice de cette pile peut aussi bien être représentée par la relation suivante:

$$(19) \qquad E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl\ (2)}}{a_{Cl\ (1)}}$$

Par analogie on aurait, pour une pile réversible par rapport au cation:

$$(20) \qquad E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H\ (1)}}{a_{H\ (2)}}$$

En présence de ces contradictions et de ces incertitudes quant à l'influence de KCl sat. sur les potentiels de diffusion, M. Duboux nous a proposé d'élucider cette question par voie expérimentale.

Dans la première partie de ce travail, nous avons mesuré tout d'abord les forces électromotrices des piles de concentration avec et sans transport du type suivant:

A) $- Hg / Hg_2Cl_2 / HCl_{m_1} / H_2 / HCl_{m_2} / Hg_2Cl_2 / Hg +$ (E_A)

B) $- Hg / Hg_2Cl_2 / HCl_{m_1} / HCl_{m_2} / Hg_2Cl_2 / Hg +$ (E_B)

C) $+ H_2 / HCl_{m_1} / HCl_{m_2} / H_2 -$ (E_C)

pour des concentrations de HCl m_1 et m_2 respectivement égales à:

1,0 m et 0,1 m

4,1 m et 1,0 m

4,1 m et 0,1 m

puis d'étudier à l'aide de ces valeurs les relations:

$$E_B - E_C = E_A$$

$$E_B/E_A = n_c$$

$$E_C/E_A = n_a$$

qui nous permettront de calculer les valeurs des nombres de transport n_a et n_c par la méthode des forces électromotrices. Ensuite, nous chercherons à comparer ces dernières valeurs avec celles obtenues par la méthode d'Hittorf.

Dans la deuxième partie, nous examinerons l'influence du KCl sat. sur les potentiels de diffusion de piles de concentration avec jonction de KCl sat.

* * * * *

P R E M I E R E P A R T I E .

Déterminations des nombres de transport.

P R I N C I P E S .

1) Mesure des nombres de transport par la méthode des forces électromotrices.

En faisant le rapport des forces électromotrices des piles avec transport E_B et E_C à celle de la pile sans transport E_A, nous pouvons écrire:

$$\frac{(15)}{(17)} : \frac{E_B}{E_A} = n_c$$

$$\frac{(16)}{(17)} : \frac{-E_C}{E_A} = n_a$$

Ces expressions montrent qu'on peut obtenir la valeur des nombres de transport de l'anion et cation en utilisant uniquement des mesures de forces électromotrices.

Or, comme nous le montrerons plus loin (cf. p 67) cette méthode ne nous permet pas d'atteindre les vraies valeurs des nombres de transport.

En effet, Jahn [1] observa en 1900 que les mobilités des ions ne sont pas indépendantes de la concentration De nombreux auteurs ont montré ensuite l'influence de la concentration sur la mobilité des ions et leur nombre de transport. L' action observée obéit en général à la règle suivante:

les nombres de transport plus grands que 0,5 augmentent et ceux qui sont plus petits que 0,5 diminuent

---

1) H.Jahn Z.Phys.Chem. 33. 345. (1900)

à mesure que la concentration augmente.

Par le fait que nous avons formé nos piles avec deux concentrations d'acide différentes, les nombres de transport mesurés par cette méthode ne seront que des chiffres moyens correspondant à l'intervalle des concentrations utilisées.

2) Mesure des nombres de transport par la méthode d'Hittorf.

Si l'on étudie de près la nature des actions chimiques provoquées par le passage du courant dans les solutions d'électrolytes, on constate qu'il apparaît à la surface des électrodes, des corps provenant de la scission de la molécule du corps dissous.

Faraday [1] s'est attaché à l'étude quantitative de ces phénomènes; après une longue série de recherches, il découvrit que la proportion de métal (ou autre élément) libéré aux électrodes est liée à la quantité d'électricité qui traverse l'électrolyte. Il énonça les deux lois quantitatives suivantes:

1) La proportion de substance décomposée chimiquement, et la quantité d'élément déposée par un courant électrique, sont proportionnelles à la quantité d'électricité traversant l'électrolyte.

2) Les quantités de corps déposées ou libérées par une même quantité d'électricité sont proportionnelles aux équivalents électrochimiques de ces corps.

Cette deuxième loi peut s'exprimer d'une autre manière:

La quantité d'électricité nécessaire pour libérer un équivalent-gramme d'un élément, est égale à 96500 coulombs.

---

1) Phil. Trans. 123. 23 (1833) 124. 77 (1834)

On la désigne par (F), c'est l'unité: le Faraday.

Pour expliquer les phénomènes observés pendant le passage du courant à travers une solution, Faraday, puis d'autres savants, ont admis que le transport d'électricité s'effectue par le mouvement de particules matérielles portant des charges d'électricité positives ou négatives : les ions.

Arrhénius coordonna les travaux de ses prédécesseurs et en déduisit sa théorie de la dissociation électrolytique. Il indiqua que les ions se produisent spontanément à l'instant même de la dissolution de l'électrolyte dans l'eau. Ils se meuvent librement dans la solution et, sous l'influence du champ électrique, ils se dirigent vers les électrodes de polarités inverses avec une vitesse qui dépend de plusieurs facteurs : de leur masse, de leur volume, de la viscosité du milieu, et de la température.

En outre, la plupart des ions sont hydratés, c'est-à-dire qu'ils fixent des molécules d'eau, ce qui augmente leur volume, et diminue leur vitesse.

Dans presque tout électrolyte, les deux ions se déplacent avec des vitesses différentes, bien que, suivant les lois de Faraday, il se soit libéré des quantités équivalentes des deux ions à l'anode et à la cathode.

Hittorf constata en 1853 déjà, que l'appauvrissement

du liquide autour d'une électrode ne correspond pas à la quantité d'ions déchargés sur cette électrode. Si cation et anion sont de même charge, la quantité d'électricité transportée par les cations est proportionnelle à leur vitesse u, la quantité d'électricité transportée par les anions est proportionnelle à leur vitesse v. Le courant total transporté est donc proportionnel à (u + v). La fraction transportée par les cations est égale à u / (u + v), on l'appelle nombre de transport du cation (n_c). De même le nombre de transport de l'anion est égal à v / (u + v) = n_a. La somme $n_c + n_a$ doit évidemment être égale à l'unité.

On peut représenter le phénomène de la façon suivante:

Considérons un bac d'électrolyse divisé en trois compartiments A, B et C. Le compartiment médian C est séparé des deux autres (anodique et cathodique) par deux cloisons poreuses.

Soit un électrolyte binaire MA donnant des ions M^+ et A^- .

Au début de l'électrolyse, la concentration

des ions est la même dans les trois compartiments.

Si nous faisons passer une quantité d'électricité de 3 faradays, 3 atomes de M se déposeront à la cathode et 3 atomes de A à l'anode. On obtient le schéma suivant en supposant les ions immobiles: *

Cependant les ions sont animés d'une certaine vitesse. Supposons que la vitesse du cation u est deux fois plus grande que celle de l'anion v; les anions A se déplaceront vers l'anode avec une vitesse deux fois plus petite que celle avec laquelle les cations M se déplaceront vers la cathode.

Le compartiment anodique, qui contenait 4 ions de chaque type n'en contient plus que 2. Sa concentration a donc diminué de deux équivalents-grammes. La concentration du compartiment cathodique n'a diminué que d'un

* (cette supposition est irréalisable en pratique)

équivalent-gramme. Il résulte de cet exemple que la diminution du nombre d'équivalents d'électrolyte dans chaque compartiment est proportionnelle à la vitesse de l'ion qui sort de ce compartiment.

$$\frac{\text{perte cathodique}}{\text{perte anodique}} = \frac{1}{2}$$

$$\frac{\text{vitesse anion}}{\text{vitesse cation}} = \frac{v}{u} = \frac{1}{2}$$

De façon générale:

$$\frac{\text{perte cathodique}}{\text{perte anodique}} = \frac{\text{vitesse anion}}{\text{vitesse cation}}$$

Cette équation implique qu'il existe un compartiment médian dont la concentration n'a pas changé.

On tire de cette équation:

$$\frac{\text{perte cathodique}}{\text{perte totale}} = \frac{v}{u + v} = n_a$$

et

$$\frac{\text{perte anodique}}{\text{perte totale}} = \frac{u}{u + v} = n_c$$

En pratique la perte totale (somme des équivalents-grammes d'électrolyte disparus dans les deux compartiments se calcule en connaissant le nombre de Faradays mis en jeu lors de l'électrolyse. Pour cette détermination, on introduit dans le circuit un coulomètre (cf p. 54). Les pertes dans chaque compartiment sont déterminées par dosage.

Application de cette méthode aux solutions de HCl

La plupart des mesures de nombres de transport de l'acide chlorhydrique par la méthode d'Hittorf, ont été effectuées en solutions diluées. En rapportant à 20°C. les chiffres obtenus à différentes températures, nous relevons les travaux de Hopfgartner [1] qui conduisent à la valeur n_a = 0,168 pour des solutions 1/10 à 1/5 molales; les mesures de Bein [2] pour des solutions 1/7 à 1/70 molales qui donnent le chiffre de n_a = 0,172; celles de Jahn et Bogdan [3] qui indiquent n_a = 0,176 pour des solutions 1/32 à 1/80 molales; Noyes et Sammet [4] ont obtenu à 20° $n_a = 0,165_7$ pour HCl 1/20 molale et $n_a = 0,167_4$ pour HCl 1/60 molale.

Un seul auteur, G. Buchböck [5], a appliqué cette méthode à des solutions d'acide chlorhydrique concentrées jusqu'à 3 molales.

Pour HCl 3 m. il obtient:

$$n_c = 0,837_5$$
$$n_a = 0,162_5$$

valeurs qui ne correspondent pas à celle tirée des travaux récents de Harned [6]: n_c = 0,846.

---

1) Z. Phys. Chem. 25. 135 (1898)
2) " 27. 32 (1898)
3) " 37. 679 (1901)
4) " 43. 49 (1903)
5) " 55. 564 (1906)
6) J. Am. Chem. Soc. 61. 3113 (1939)

Il nous a paru intéressant d'étendre ces recherches à une solution plus concentrée en mesurant par la méthode d'Hittorf les nombres de transport de l'acide chlorhydrique 4,1 m. Nous comparerons ensuite ces valeurs à celles que nous avons calculées à partir des forces électromotrices.

METHODE EXPERIMENTALE.

Préparation des électrodes.

Electrode à Hydrogène.

Cette électrode consiste en une plaque de platine de 5 mm sur 5 mm ou en un fil de platine de 0,5 mm de diamètre recouverts de noir de platine et plongeant partiellement dans la solution où barbote de l'hydrogène pur. Duboux et Rochat[1] ont insisté sur l'importance du platinage. Un dépôt de platine trop abondant n'est pas défavorable sur la précision des mesures mais augmente le temps de stabilisation de l'électrode; d'autre part, une surface non homogène, caractérisée par des taches blanches, donne des valeurs moins reproductibles. Les meilleures conditions sont les suivantes:

a) l'électrolyte doit être une solution d'acide chloro-platinique pur à 2 %,

b) la durée du platinage pour le fil est de 3 min. sous une intensité de courant de 8 mA; pour la plaque, on peut augmenter l'intensité du courant jusqu'à 16 mA en conservant la même durée d'électrolyse.

Le dépôt obtenu de cette façon est de texture cristalline très fine, très adhérente et de couleur gris-noir. Les électrodes ainsi préparées sont lavées soigneusement et conservées dans de l'eau dis-

---

1) Helv. 22. 171. (1939)

tillée. Avant de procéder à une mesure, on les met en contact avec la solution à étudier pendant une heure en changeant deux ou trois fois le liquide; On évite ainsi de modifier le titre de l'acide lors de l'introduction de l'électrode platinée dans le réservoir contenant la solution.

Bien qu'il soit possible d'utiliser ces électrodes assez longtemps, nous avons jugé bon de répéter l'opération de platinage avant chaque mesure. Dans ce but, le dépôt précédent est éliminé au moyen d'une toile d'émeri trés fine (0000), puis le support de platine est lavé et calciné. Nous avons évité l'emploi d'eau régale pour dissoudre le noir de platine, car elle attaque le support et laisse des traces d'occlusions de gaz difficiles à éliminer.

Avant de pénétrer dans l'électrode, l'hydrogène circule dans un flacon laveur contenant la même solution; de cette façon, le gaz se sature en vapeur à la même tension que l'électrode et ne modifie pas le titre de l'acide. Duboux et Rochat [1] ont montré la nécessité de maintenir un courant d'hydrogène très régulier pour réaliser une bonne reproductibilité des mesures. Ils ont obtenu les meilleurs résultats avec un débit compris entre 0,75 et 1 litre à l'heure correspondant à un courant d'électrolyse de 1,5 à 2 ampères.

Dans ces conditions, après une ou deux heures de saturation par le courant gazeux, l'électrode est reproductible à quelques centièmes de millivolt.

Préparation de l'électrode $Hg / Hg_2Cl_2 / HCl$.

Nous ne reviendrons pas sur les nombreuses difficultés que présente la préparation de cette électrode, clairement exposées par Duboux et Rochat [1] Après une série d'essais, ces auteurs se sont arrêtés à un mode opératoire qui donne d'excellents résultats au point de vue reproductibilité et stabilité. Il nous suffira de rappeler brièvement leur méthode que nous avons adoptée.

L'électrode à calomel est représentée dans la figure 1 . Le mercure est introduit de façon que le niveau atteigne S, puis on l'aspire en presque totalité dans le tube latéral t; on ferme les robinets R_1 et R_3. Le calomel, - préalablement trituré dans un mortier de porcelaine avec quelques gouttes de mercure et d' HCl jusqu'à l'obtention d'une pâte homogène grisâtre, - est lavé 5 fois par décantation avec la solution à examiner. On l'introduit ensuite dans le vase d'électrode et complète avec l'acide jusqu'à ce que le niveau atteigne S^1. L'air dissous est chassé au moyen d'un courant

---

1) Helv. 22. 166 (1939)

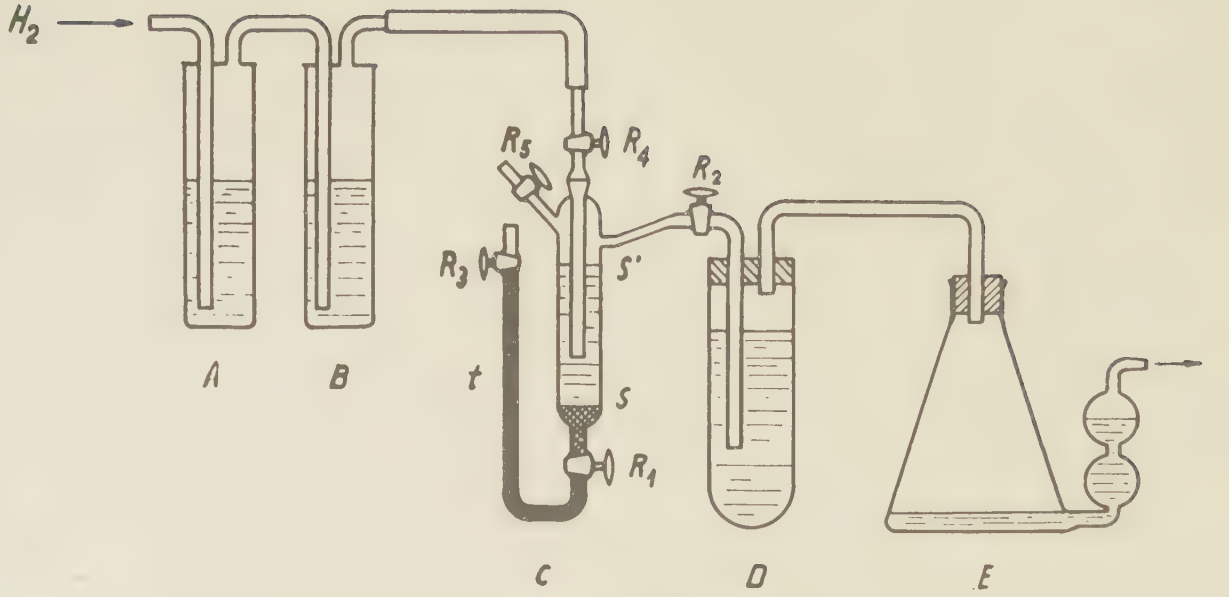


Fig. 1

d'hydrogène purifié passant tout d'abord dans deux flacons laveurs remplis à moitié de la même solution que celle contenue dans l'électrode. L'hydrogène pénètre dans le vase par le robinet R_4, à raison de deux à quatre bulles par seconde et se dirige ensuite dans un godet D, rempli aux 3/4 de la même solution acide; il traverse enfin le flacon E, fonctionnant comme fermeture hydraulique.

Le courant gazeux est maintenu pendant deux heures environ.

On ferme ensuite le robinet R_4, ouvre R_5 et aspire la solution du récipient D dans l'électrode, de manière qu'il ne reste plus aucune bulle de gaz. On ferme R_5 et R_2. L'électrode est alors agitée à la machine, en la fixant sur un disque tournant dans un plan vertical à raison de 10 à 20 tours à la minute. Il faut 6 à 8 heures d'agitation pour assurer une saturation parfaite du liquide en calomel. Lorsqu'elle est terminée, on fait pénétrer le mercure dans le corps de l'électrode en ouvrant R_2, R_1 et R_3. L'excès de liquide s'échappe par R_2 que l'on referme. On paraffine soigneusement R_1, R_4 et R_5. Le contact électrique est assuré par un fil de platine introduit dans le tube latéral t. L'électrode atteint une valeur stable après un repos d'au moins 4 h. dans le thermostat à 25°.

Produits utilisés et leur purification.

1) Eau. Nous avons utilisé l'eau du laboratoire dont la conductibilité spécifique est de 4.10^{-6} ohms $^{-1}$. cm $^{-1}$.

2) Calomel. Dans le but d'éliminer des traces éventuelles de $HgCl_2$ le calomel puriss. Merck a été agité six fois avec de l'eau distillée, par décantations successives, et séché ensuite dans un dessicateur.

3) Acide chlorhydrique. Nous avons purifié l'acide chlorhydrique Merck (D = 1.16) pro analysi par distillation dans un appareil en verre Pyrex après l'avoir étendu d'un égal volume d'eau.

4) Hydrogène: Le gaz hydrogène obtenu par électrolyse d'une solution de soude caustique à 10 % est purifié par barbotage au travers de trois flacons laveurs contenant respectivement des solutions de permanganane de potassium, de pyrogallol en solution de potasse caustique et de l'eau distillée.

5) Mercure: La plupart des expérimentateurs insistent sur le fait que le mercure utilisé dans la préparation des électrodes doit être très pur. Les impuretés les plus dangereuses sont les traces de Cu, Zn, Fe, et de façon générale les métaux plus électronégatifs que Hg. Il est facile de les éliminer par

un lavage prolongé dans de l'acide nitrique dilué (4 %) à l'aide d'un appareil à marche automatique décrit par Desha [1] et Loomis et Acree [2]. Après ce lavage, le mercure est rincé avec de l'eau, séché, puis distillé sous pression réduite dans un ballon de Iéna en verre épais contenant 125 cc. Pour obtenir une température uniforme on chauffe au bain de sable et protège le ballon par une boîte cylindrique en feuille d'amiante. On recueille le mercure débarrassé des traces de métaux nobles dans un ballon à tubulure latérale qui permet de faire le vide dans tout l'appareil en le reliant à une pompe à huile de Gaede.

---

1) J. Desha Am.Chem, 41 152. (1909)
2) Loomis et Acree Am.Chem.J. 46 595. (1911)

Préparation des solutions.

Les solutions à étudier ont été préparées en pesant la quantité calculée de HCl et en y ajoutant le poids d'eau nécessaire pour obtenir le titre désiré. Elles sont conservées dans des récipients en verre Pyrex.

Contrôle du titre.

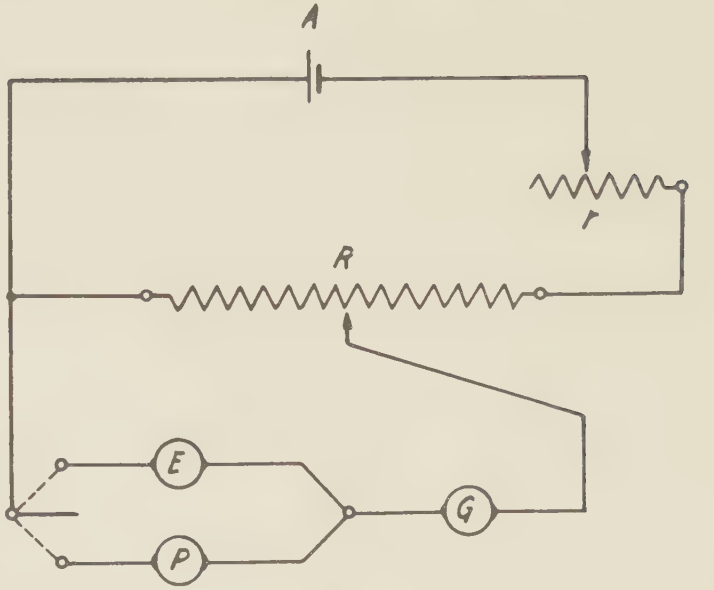
Nous avons tout d'abord titré les solutions par la méthode à la calcite avec une précision d'au moins 1 ‰ . On ajoute à une quantité déterminée de calcite ($CaCO_3$) un certain poids de HCl en léger excès. Lorsque l'attaque de la calcite est terminée, on chauffe pour chasser CO_2 formé et laisse reposer une nuit. L'excès de HCl est ensuite titré par une solution diluée de NaOH.

Le manque de calcite cristallisée nous a ensuite obligé de choisir la méthode gravimétrique selon Treadwell [1] qui offre aussi une précision de l'ordre de 1 ‰ . Il est nécessaire, pour obtenir de bons résultats, de chauffer les filtres de Gooch contenant le précipité d'AgCl au moins deux heures à 130° et de les laisser deux heures au dessicateur avant de les peser.

---

1) Treadwell, "Analyse quantitative". Dunod, Paris 1943 p.297

METHODE D'OPPOSITION DE POGGENDORF.



A = accumulateur

R = résistance variable

E = pile étalon

P = pile à mesurer

G = galvanomètre

r = résistance d'étalonnage

Fig. 2

Mesure des forces électromotrices.

Nous avons vu que l'équation reliant la variation d'énergie libre au travail électrique d'une pile galvanique n'est valable que pour les phénomènes réversibles. Or, si la pile de concentration débite de façon appréciable pendant la mesure, les conditions d'équilibre sont modifiées et la valeur déterminée ne correspond plus à la force électromotrice réversible de l'élément. La méthode de compensation de Poggendorf évite ces inconvénients (fig. 2).

Elle consiste à étaler le long d'une résistance uniforme R la force électromotrice voisine de 2 volts d'un accumulateur A. On commence par lui opposer pendant des temps très courts une pile étalon de Weston et on déplace le curseur H après chaque opposition jusqu'à obtention d'un courant nul dans le galvanomètre G. On remplace alors, à l'aide du commutateur C, la pile étalon E par la pile de concentration en étude P et on fait varier à nouveau le curseur H jusqu'à obtention, par des oppositions successives à l'accumulateur, d'un courant nul dans le circuit du galvanomètre. Des deux valeurs de R on déduit la force électromotrice cherchée:

$$\frac{E}{E'} = \frac{R}{R'} \qquad \text{d'où} \qquad E = E' \frac{R}{R'}$$

Nous avons utilisé un potentiomètre Trüb-Täuber qui permet de lire directement les forces électromotrices au centième de millivolt près. L'instrument de zéro est un galvanomètre à cadre mobile du type Deprez et D'Arsonval possédant une sensibilité de 7,5. 10^{-9} ampère / mm. Le montage est représenté par la figure 3.

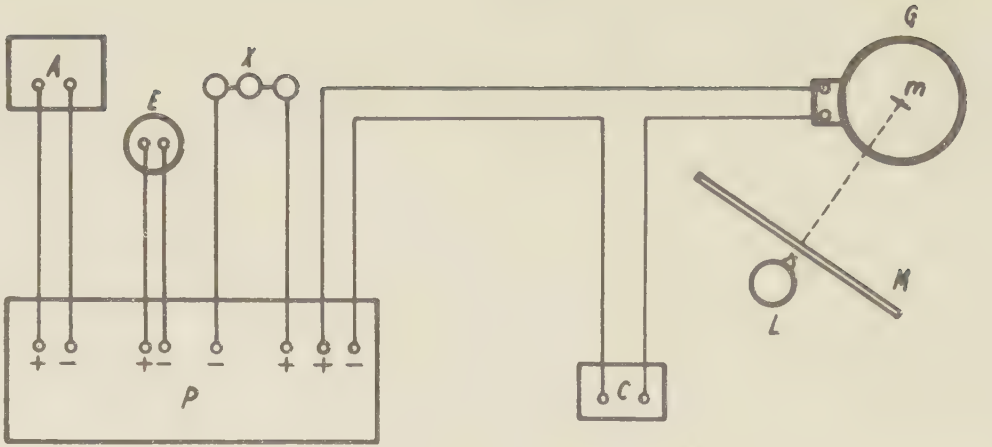
Le potentiomètre est étalonné avec l'élément de Weston. Cette pile est composée d'une électrode en amalgame à 12,5 % de cadmium, recouverte de cristaux de 3 $CdSO_4$. 8 H_2O en solution saturée, et d'une électrode de mercure recouverte de sulfate mercureux solide. 12,5 % Cd : Hg / 3 $CdSO_4$.8 H_2O / Hg_2SO_4 / Hg

La réaction qui se passe dans la pile peut être représentée comme suit:

$Cd_{amalg.} + Hg_2SO_{4\ sol.} + 8/3\ H_2O = CdSO_4.8/3\ H_2O + 2\ Hg\ liqu.$

Le coefficient de température de cet élément est assez faible pour pouvoir être négligé lors de nos mesures (α = 0,0000406 (t-20))

La force électromotrice de l'étalon de Weston (conservé dans un thermostat à 20°C) varie très peu avec le temps. Nous l'avons contrôlée régulièrement en l'opposant à celle d'un élément au cadmium vérifié par la Maison Carpentier.



A = accumulateur

P = potentiomètre

E = pile étalon

C = interrupteur

X = pile à mesurer

G = galvanomètre

m = miroir

M = échelle graduée

L = lampe

Fig. 3

Thermostat. Les piles à étudier sont immergées quelques heures avant les mesures dans un bac en verre, calorifugé, contenant environ 40 litres d'eau. Le liquide est maintenu en circulation et à la température de $25^{\circ} \pm 0{,}05^{\circ}$ par une turbine électrique pourvue d'un régulateur de chauffage automatique.

Le montage des piles est facilité par l'emploi d'une plaque de tôle galvanisée découpée à la forme des godets et des électrodes, placée dans le bac au niveau du liquide. Ceci permet d'enlever ou de remplacer rapidement une partie quelconque de l'appareillage. La tôle est reliée à la terre afin d'éviter des courants parasites.

Montage de la pile à un liquide.

$$-H_2 \;/\; \underset{m}{HCl} \;/\; Hg_2Cl_2 \;/\; Hg \;+$$

La figure 4 donne le schéma de ce montage. La pile est formée d'une électrode à hydrogène et d'une électrode à calomel dont les syphons plongent tous deux dans un godet contenant la même solution d'acide chlorhydrique que les électrodes.

PILE.

$- H_2 \mid HCl\,m \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg +$

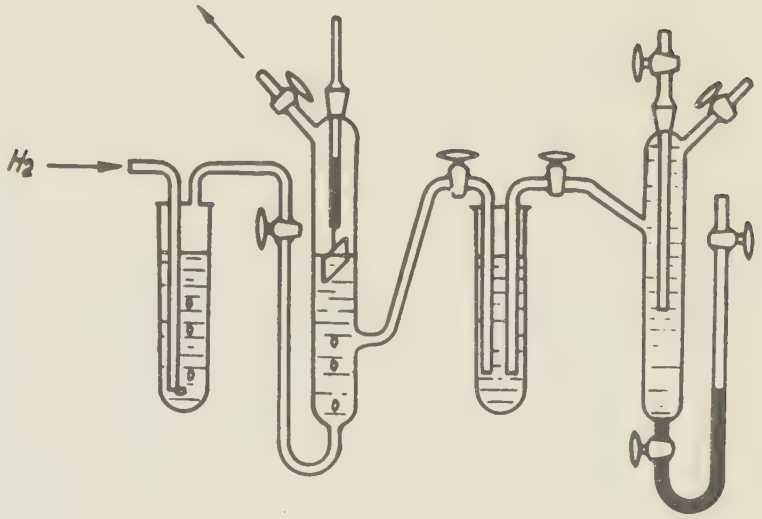


Fig. 4

Montage des piles à deux liquides.

Elles sont du type:

B) $- Hg / Hg_2Cl_2 / \underset{m_1}{HCl} / \underset{m_2}{HCl} / Hg_2Cl_2 / Hg +$

C) $+ H_2 / \underset{m_1}{HCl} / \underset{m_2}{HCl} / H_2 -$

où $m_1 > m_2$

représentés dans les figures 5 et 6

Pour rendre stable le potentiel de jonction entre les acides de concentrations m_1 et m_2 nous avons utilisé la jonction mobile (fig. 7) réalisée par Lamb et Larson [1]. Elle consiste à faire couler les deux liquides en flots parallèles en évitant tout mélange brusque. Elle comprend deux godets G_1 et G_2 reliès par un tube de verre recourbé muni de deux robinets R_1 et R_2, et donnant accès au tube T par lequel le liquide peut s'échapper. Le godet G_1 ainsi que le pont P_1 qui le relie à l'éprouvette E_1 contient la solution m_1 (la plus concentrée) tandis que G_2, P_2 et E_2 contiennent la solution m_2 (la plus diluée)

L'alimentation de la jonction mobile a lieu

---

1) Lamb et Larson. Am.Soc. 42. 229. (1920)

PILE.

$- Hg \mid Hg_2Cl_2 \mid HCl\, m_1 \mid HCl\, m_2 \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg +$

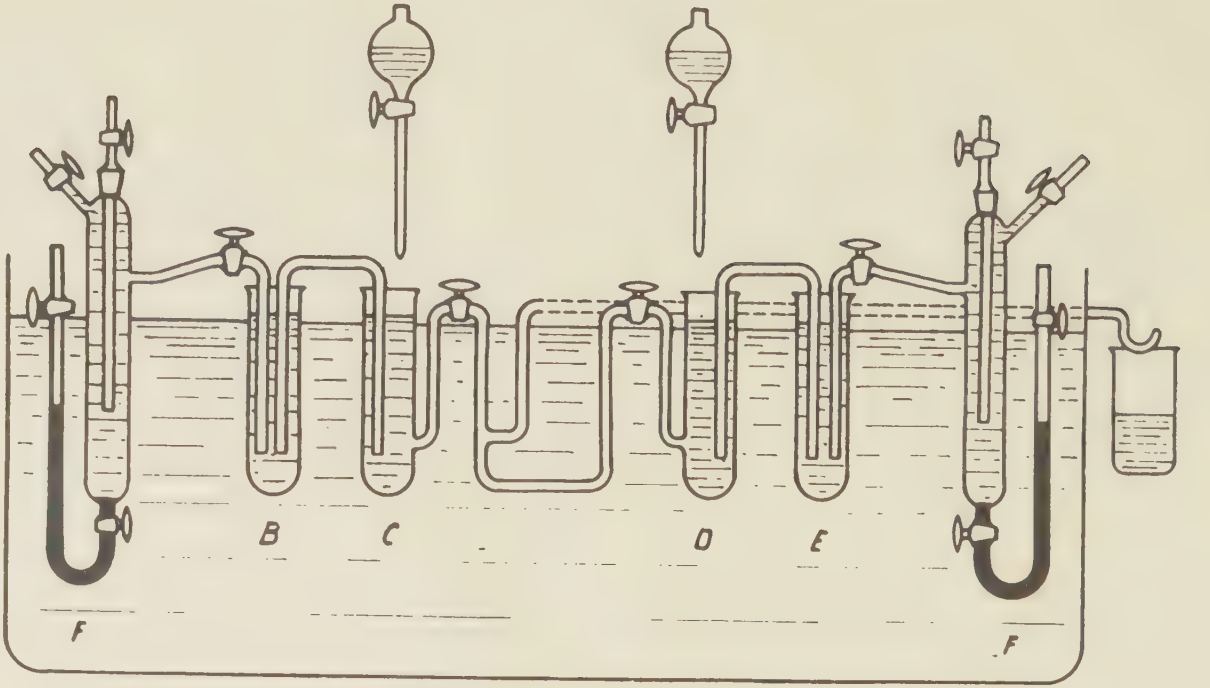


Fig. 5

JONCTION MOBILE.

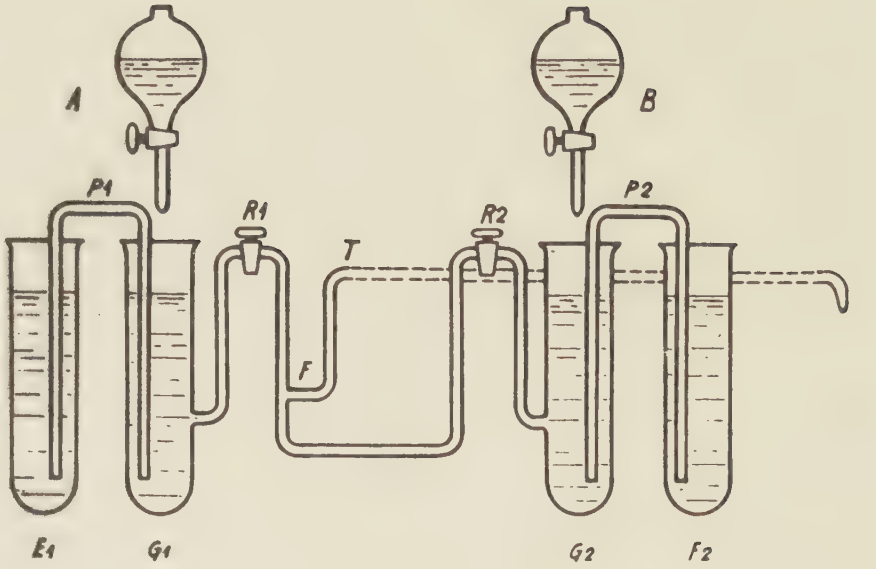


Fig. 7

au moyen de deux ampoules A et B contenant les solutions m_1 et m_2 qu'on fera tomber goutte à goutte dans les godets G_1 et G_2.

Influence de la vitesse d'écoulement.

Nous avons fait une série de mesures avec des vitesses d'écoulement variant de 20 gouttes/minute à 50 gouttes/minute. Les forces électromotrices correspondantes sont stables et constantes à quelques centièmes de millivolt près. Des vitesses d'écoulement plus fortes seraient la cause de tourbillons au point de jonction, trop faibles elles ne supprimeraient pas les fluctuations dûes à la diffusion. Dans ces conditions nous avons choisi le régime d'écoulement de 20 gouttes à la minute qui a donné d'excellents résultats.

Signalons encore que pour obtenir des valeurs reproductibles il est très important de règler les vitesses d'alimentation des deux solutions de telle sorte qu'elles soient égales; si l'une des solutions s'écoule plus vite que l'autre, la force électromotrice de la pile est instable et peut varier de plusieurs dixièmes de millivolt.

Préparation et exécution des mesures.

Le matin du jour des mesures nous disposions dans le bac porté à la température de 25° les demi-éléments au calomel préparés la veille. Vers la fin de la matinée, nous placions les godets, la jonction mobile, les ponts et les électrodes à hydrogène à travers lesquelles nous faisions barboter le gaz.

Nous ne commencions les mesures qu'au début de l'après-midi pour permettre aux électrodes à calomel de se stabiliser et aux électrodes à hydrogène de se saturer. Les mesures étaient effectuées à intervalles réguliers jusqu'au soir et reprises le lendemain et le surlendemain, en ayant soin de renouveler chaque fois les solutions d'acide chlorhydrique des godets, ponts, jonction et électrodes à hydrogène. La moyenne des valeurs ne variait pas de plus d'un dixième de millivolt d'un jour à l'autre. Nous reproduisons ici, à titre d'exemple, une page de notre cahier de laboratoire.

Pile: - H_2 / HCl 4,101m / Hg_2Cl_2 / Hg + Etalon : 1,01707 V.
Pot. Trüb-Täuber

Date	Press.	Heure	$H_2 - C_2$	$H_2 - C_4$	Remarques, électrode à H_2
31.5.44	718,5	17.20	0,16428	0,16425	plaque
t = 25°±0,05°		17.25	0,16428	0,16425	
		18.15	0,16426	0,16422	
		18.30	0,16426	0,16422	
	719,4	20.20	0,16436	0,16440	
		20.30	0,16436	0,16432	
		21.50	0,16440	0,16436	
31.5.44	719,4	22.00	0,16436	0,16432	pointe
t = 25°±0,05°		22.07	0,16438	0,16434	
1.6.44	719,5	15.50	0,16445	0,16442	plaque
t = 25°±0,05°		16.00	0,16442	0,16438	
		17.10	0,16447	0,16445	
	718,6	20.30	0,16447	0,16446	
1.6.44	718,6	21.45	———	0,16428	pointe, valeur inst.
t = 25°±0,05°		22.00	0,16438	0,16432	enlevé robin.dég. H_2
		22.10	0,16442	0,16438	remis " " "
		23.00	———	0,16440	les valeurs ne sont pas très stables.
2.6.44	719,8	13.50	0,16442	0,16441	plaque, changé sol. des godets et électr.
t = 25°±0,05°		14.45	0,16438	0,16437	
		15.00	0,16440	0,16440	
		17.10	0,16439	0,16438	
2.6.44	719,8	17.40	0,16440	0,16438	pointe
t = 25°±0,05°		18.10	0,16439	0,16434	
		19.10	0,16438	0,16435	

Les deux colonnes $H_2 - C_2$ et $H_2 - C_4$ correspondent aux valeurs données par deux demi - éléments au calomel préparés dans les mêmes conditions et opposés à la même électrode à hydrogène. La différence de 0,04 mV que nous observons entre les deux électrodes au calomel montre leur excellente reproductibilité.

On remarque en outre que les résultats fournis soit par la plaque de platine, soit par la pointe, sont identiques. La première exige cependant un temps plus long pour atteindre des valeurs stables.

MESURES DES NOMBRES DE TRANSPORT PAR LA METHODE d ' HITTORF

Depuis les premières recherches d'Hittorf, on a effectué de nombreuses mesures de nombres de transport. Nous ne nous étendrons pas sur la description des différents types d'appareils dont Kurt Arndt [1] a fait une étude très complète. Nous nous bornerons à résumer les conditions exigées pour obtenir une bonne précision par la méthode d'Hittorf:

I) Le passage du courant électrique de l'électrode à la solution ou de la solution à l'électrode doit être univoque, c'est à dire que les réactions secondaires doivent être exclues.

II) La quantité d'électrolyte transportée et les changements de concentration au voisinage des électrodes doivent être aussi grands que possible.

III) Les changements de concentration des compartiments anodique et cathodique ne doivent pas atteindre le compartiment médian.

IV) Il faut connaître très exactement la quantité d'électricité qui a traversé la solution.

Après avoir examiné les différents types d'appareils proposés pour la mesure des nombres de transport

---

1) K.Arndt "Handbuch der Physikalisch-Chemischen Technik" Stuttgart (1915) p. 630

de l'acide chlorhydrique, nous avons porté notre choix sur celui de Noyes [1] utilisé par Noyes et Sammet [2] pour des solutions N/20 à N/180.

Leur appareil, formé de deux tubes en U reliés par un tube horizontal, a le grand avantage, tout en étant simple, de permettre la séparation de la solution soumise à l'expérience en cinq compartiments. En titrant chacune de ces fractions, on peut apprécier le niveau atteint par les changements de concentration dûs au phénomène d'Hittorf, et suivre de près la marche de l'électrolyse.

---

1) Z.Phys.Chem. 36, 69 (1901)
2) Z.Phys.Chem. 43, 49 (1903)

APPAREIL DE NOYES MODIFIE .

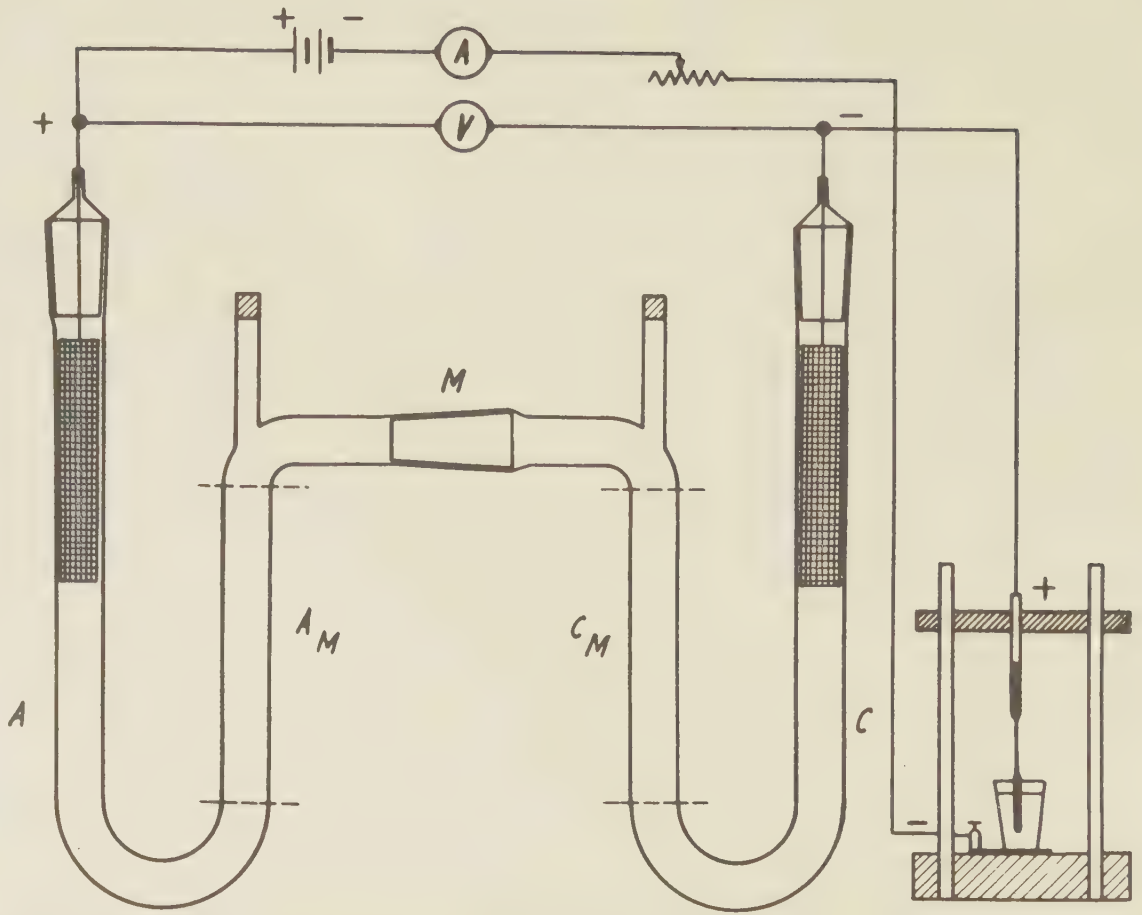


Fig. 8

Appareillage de Noyes.

L'appareil représenté dans la fig. 8 consiste en deux tubes de verre en U de 16.5 m/m de Ø et 22 cm. de hauteur; l'un des bras de chaque tube est coudé à angle droit aux deux tiers de sa hauteur et se termine par un rodage normalisé de 15 cm. qui assure la jonction étanche des deux branches. Un tube vertical de 8 m/m de Ø, soudé au coude, permet de prélever la solution au moyen d'une pipette de 50 cc.

Electrodes: Les deux électrodes sont constituées par une plaque de platine circulaire de 14 m/m de Ø soudée en son centre à un fil de platine vertical de 30 mm de longueur, soudé lui-même à un tube de verre rempli de mercure. Celui-ci traverse un bouchon de caoutchouc qui assure une fermeture étanche de l'appareil.

On dépose par électrolyse sur chacune des électrodes une couche d'argent en faisant passer dans l'électrolyte de K Ag $(CN)_2$ à 10 % un courant de 15 à 20 mA pendant douze heures environ, en prenant l'électrode intermédiaire comme anode.

Les premiers essais nous ont montré que l'agitation était insuffisante. En effet, l'intensité du courant diminuait au bout de quelques minutes par suite de la formation d'un dépôt blanc sur l'anode. (Ag $(CN)_2$)

Cet inconvénient à été écarté en fixant à la cathode tournante un agitateur en verre pour augmenter l'efficacité de l'agitation.

Lors de la mesure du nombre de transport, l'électrode argentée tient lieu d'anode tandis que la cathode est encore chlorurée dans la solution à examiner avec un courant de 15 mA jusqu'à apparition d'un dégagement de chlore. On la rince soigneusement avec de l'eau distillée à chaud puis à froid.

Coulomètre.

Pour la détermination des nombres de transport il est indispensable de connaître avec une précision très grande la quantité d'électricité mise en jeu lors de l'électrolyse. Les appareils utilisés pour cette mesure sont tous basés sur la loi de Faraday. On les appelle des coulomètres ou voltamètres.

Il en existe trois sortes:

1) les coulomètres à pesée dans lesquels on évalue par une pesée les produits solides qui se sont déposés sur les électrodes (coulomètres à argent et à cuivre)

2) les coulomètres à titrage dans lesquels on dose les produits solubles qui se sont formés au cours de l'électrolyse (coulomètres à iode, à fer, à mercure)

3) les coulomètres à gaz dans lesquels on détermine le volume des gaz qui se sont dégagés (coulomètre à gaz tonnant).

Parmi tous ces appareils, le plus précis est certainement le coulomètre à argent. Il a été étudié soigneusement par de nombreux auteurs. On en trouve une description détaillée dans l'ouvrage de Kurt Arndt (Handbuch der Physikalisch-Chemischen Technik -Stuttgart 1915- p.665) Le choix de l'argent est justifié par les avantages suivants:

1) son équivalent chimique est très élevé (107,88)
2) il ne s'oxyde pas durant le séchage
3) il est monovalent.

Le coulomètre à argent est formé d'un creuset de platine servant de cathode; l'anode est un fil d'argent recouvert d'un dépôt électrolytique d'argent. Pour éviter que des grains d'argent ne se détachent de l'anode et ne tombent au fond du creuset, celle-ci est enveloppée dans du papier filtre. L'électrolyte est une solution de 20 à 40 parties de nitrate d'argent très pur dans 100 parties d'eau distillée exempte de chlore. Pour obtenir la plus grande précision, l'électrolyte ne doit pas être utilisé au delà d'une perte de 3 gr. d'argent par 100 cc. Si la quantité de métal déposée à la cathode dépasse, o,1 gr par cm^2, l'argent doit être enlevé. La densité de courant ne doit excéder 0,02 Amp. par cm^2 à l'anode et 0,2 Amp. par cm^2 à la cathode.

Avant la pesée, on lave le dépôt cathodique avec de l'eau distillée jusqu'à ce qu'elle ne se trouble plus par addition d'une goutte d'acide chlorhydrique, puis, par précaution, on le lave encore avec de l'eau

distillée d'abord à 70° - 90° et finalement à froid. On sèche la cathode dans l'étuve à 160° et la laisse refroidir au dessicateur. Le poids d'argent déposé divisé par l'équivalent chimique de l'argent (107,88) donne le nombre de faradays mis en jeu lors de l'expérience. L'erreur moyenne est environ de 0,3 ‰.

Mode opératoire.

On pèse les tubes anodique et cathodique vides avec leur électrode avant d'y introduire la solution chlorhydrique. On les relie ensuite à l'aide du rodage légèrement vaseliné; puis on les remplit et on ferme hermétiquement les deux extrémités de l'appareil de sorte que les électrodes fixées au bouchon se trouvent 2 - 3 cm. au-dessous de la surface de liquide. Ensuite on introduit la quantité de solution nécessaire pour complèter la partie médiane par les deux tubes verticaux que l'on ferme avec deux petits bouchons de caoutchouc. L'appareil est plongé dans l'eau d'un thermostat à température constante et égale à 25° ± 0.05° pendant une demi-heure avant le début de l'électrolyse, de telle sorte que le tube horizontal soit immergé.

Le circuit est formé d'une source de courant (batterie d'accumulateurs de 24 V.), de l'appareil lui-même, du coulomètre à argent, d'un milliampèremètre et d'une résistance variable qui permettent de régler

l'intensité du courant et de la maintenir à peu près constante. Un voltmètre branché sur l'appareil mesure la chute de tension entre les électrodes.

Au cours de l'électrolyse, l'anode se recouvre d'une couche de chlorure d'argent qui noircit très rapidement à la lumière et la cathode devient gris-blanc par suite de la réduction du AgCl en argent. L'intensité du courant doit être suffisamment petite pour qu'il n'apparaisse pas de dégagement gazeux aux électrodes, et choisie de telle manière que la durée de l'expérience soit d'environ cinq heures. Une durée prolongée entraînerait un changement de concentration de la partie médiane ce qui fausserait complètement les résultats (v.p.5

A la fin de l'électrolyse, on divise la partie centrale en trois portions que l'on prélève au moyen d'une pipette de 50 cc. introduite par les tubes verticaux. La pipette est reliée à une trompe et descend progressivement de telle sorte que sa pointe reste toujours au-dessous du niveau du liquide. Les trois portions sont pesées séparément dans de petits ballons tarés
1ère portion: fraction moyenne (M) comprise dans la partie horizontale jusqu'au dessous des courbures
2 ème portion: fraction anodique moyenne (A_M) comprise dans la petite branche anodique jusqu'à un cm. au-dessus de la courbure.
3 ème portion: fraction cathodique moyenne (C_M) correspondant à la précédente dans le tube cathodique.

On sort alors l'appareil du thermostat et on sépare les deux parties; ensuite, pour éviter des erreurs de pesée, on enlève la vaseline du rodage avec un chiffon imbibé de tétrachlorure de carbone, puis on sèche les parois extérieures et on pèse les deux tubes avec leurs électrodes. Pour connaître le poids exact des solutions restant dans l'appareil, il faut faire la différence entre le poids des tubes pleins et vides et la corriger en tenant compte du poids de chlore perdu ou gagné par les électrodes. Cette correction doit être ajoutée du côté cathodique et soustraite de l'autre.

Titrage des solutions.

Les cinq fractions sont titrées de la même manière. On pèse environ un gramme de solution dans un flacon fermé à l'émeri, on dilue avec environ 30 cc d'eau distillée dans un bécher de 250 cc, acidifie par 4 à 5 gouttes d'acide nitrique concentré et ajoute, en remuant constamment, 50 - 60 cc d'une solution de nitrate d'argent N/10. On porte à ébullition pour agglomérer le chlorure d'argent précipité, laisse reposer jusqu'à refroidissement à l'abri de la lumière et filtre sur un creuset de Gooch taré. On pèse après séchage de deux heures à 130° suivi d'un refroidissement de deux heures au dessicateur.

Les analyses faites à double présentent entre elles des différences de l'ordre de 1 ‰.

Modification des électrodes.

Il ressort de nos premiers essais que la surface des électrodes circulaires est trop petite. En effet, on constate au bout de deux heures d'électrolyse un dégagement gazeux anormal aux électrodes ce qui nous oblige d'interrompre l'expérience avant que la quantité de courant désirée ait traversé l'appareil. De ce fait, les changements de concentration des compartiments anodique et cathodique sont trop faibles et ne permettent pas d'obtenir une précision suffisante.

Afin d'augmenter la surface des électrodes, nous leur avons donné une forme nouvelle. La plaque circulaire est remplacée par un treillis d'argent de 8 x 4 cm., fil de 0,25 mm de diamètre, à 100 mailles au cm^2, enroulé en spirale et fixé à un fil d'argent par une soudure spéciale.

Nous avons porté un soin particulier à l'argentage, effectué pendant 14 heures avec un courant de 20 mA, et à la chloruration réalisée pendant 4 heures avec une intensité de courant de 40 mA; cette opération doit être faite à l'abri de la lumière pour éviter des actions photochimiques sur AgCl.

Après l'électrolyse, nous avons procédé au lavage des électrodes à l'eau distillée, à l'alcool et à l'éther; ensuite, elles ont été séchées au dessicateur et pesées. En répétant ces mêmes opérations à la fin de l'expérience, il nous est ainsi possible de contrôler la perte ou l'augmentation de poids des électrodes qui doivent être respectivement égales au poids de chlore théorique dissous ou déposé correspondant à la quantité de courant qui a traversé l'appareil.

Toutefois, malgré ces améliorations techniques, les résultats des mesures ne sont pas encore satisfaisants. Les erreurs obtenues sont de l'ordre de 10 % pour le compartiment anodique et, contrairement à nos prévisions, elles sont anormalement élevées pour le compartiment cathodique. En effet, on constate, pour ce compartiment, une variation de concentration excessivement faible. On peut expliquer cette particularité par la présence de cuivre dans la solution, donnant lieu à l'apparition d'une légère coloration jaunâtre. Cette impureté ne peut provenir que de la soudure spéciale avec laquelle l'électrode est fixée à son support. Les soudures à l'argent contiennent toujours une certaine proportion de cuivre. Or, pendant la chloruration, il se sera formé une petite quantité de $CuCl_2$ qui s'est dissoute ensuite dans la solution d'acide au cours de l'électrolyse. La portion cathodique s'est donc, de ce fait, enrichie

de HCl provenant non seulement de la réduction de AgCl, mais encore de la dissolution de $CuCl_2$.

Une autre cause d'erreur réside dans le fait qu'à la fin de l'électrolyse, la différence de potentiel entre les deux électrodes accusait une augmentation de 0.7 volts. Comme nous l'avons dit précédemment, (Cf. page 59) il a dû se produire des phénomènes accessoires au voisinage des électrodes, tels que dégagement de H_2, de Cl_2, ou dissolution de chlore libre. L'apparition de ces réactions secondaires est confirmée par le changement de poids des électrodes, l'augmentation du poids de l'anode s'avérant inférieure à la quantité théorique; réciproquement la perte de poids de la cathode est plus forte que la valeur calculée.

A la suite de ces résultats, nous avons été conduit à modifier encore nos électrodes. Nous avons doublé leur surface, en enroulant en spirale comme précédemment un treillis de 8 cm. sur 8 cm. Pour supprimer la soudure, nous avons fixé la prise de courant au moyen d'un fil en argent en évitant ainsi l'introduction d'un métal étranger. En outre, cette prise est soudée à un bouchon rodé de 15 cm. de diamètre. La partie femelle du rodage est soudée à l'extrémité de la branche verticale du tube en U.

De cette façon les électrodes peuvent être pesées avec une précision plus grande que si elles sont fixées à un bouchon de caoutchouc comme précédemment.

Pour illustrer le mode de calcul que nous avons suivi, nous reproduisons ci-après un exemple de mesure tiré de notre cahier de laboratoire.

Exemple de mesure.

Date: 21 mars 1946 Température: 25° ±0,05°

Solution étudiée: HCl 0,13006 gr.HCl/gr.de sol.

Durée d'électrolyse: 5 heures.

Intensité: 30 mA.

Diff.de pot. entre les électrodes: début 1,6 volt.
fin 1,7 volt.

Pds de Ag déposé ds le coulomètre: 0,6002 gr.

Pds de HCl formé: $\frac{0,6002.36,46}{107,88}$ = 0,20285 gr.

Pds de Cl formé: $\frac{0,6002.35,46}{107,88}$ = 0,19729 gr.

Concentration finale des compartiments. gr.HCl/gr.sol.

A	A_M	M	C_M	C
0,12749	0,13018	0,13017	0,13013	0,13283

Nous observons que la concentration des compartiments moyens n'a pas changé.

Compartiment anodique.

Poids de sol.: 52,302 gr.

Concentr. finale.

		52,302 gr.sol.
1 gr. de sol. contient	0,12749 gr.HCl	-6,668 gr.HCl
52,302 gr. de sol. cont.	6,6682 gr.HCl	45,634 gr.eau

Concentr. initiale

0,86994 gr. eau contenaient	0,13006 gr. HCl	
45,634 " " "	6,8224 "	
Perte anodique:	6,8224	± 0,007
	- 6,6682	± 0,007
	0,1542 gr.HCl	± 0,014
	erreur relative:	± 9 %

Nombre de transport cation = $\frac{\text{Perte anodique}}{\text{perte totale}} = \frac{0,1542}{0,20285} = 0,753_2 \pm 9\ \%$
$= 0,753_2 \pm 0,07$

Compartiment cathodique.

Poids de sol.: 53,128 gr.

Concentr. finale.

1 gr. de sol contient 0,13283 gr. HCl

53,128 gr. de sol.cont. 7,0570 gr. HCl

53,128 gr.sol
-7,057 gr.HCl
46,071 gr.eau

Concentr. initiale.

0,86994 gr. eau contenaient 0,13006 gr. HCl

46,071 " " " 6,8878 "

Correction dûe à HCl formé.

Le compartiment cathodique s'est enrichi de la quantité d'HCl formé, qu'il faut donc soustraire de la conc. finale.

Conc. finale : 7,0570 gr. HCl

- Poids HCl formé : -0,2028 "

conc.finale corr. : 6,8542 "

Perte cathodique.

6,8878 gr.HCl ± 0,007

- 6,8542 " ± 0,007

0,0336 " ± 0,014 ± 42 %

$n_a = \frac{\text{Perte cathodique}}{\text{Perte totale}} = \frac{0,0336}{0,20285} = 0,165_6 \pm 42\ \%$
$= 0,165_6 \pm 0,069$

$(1 - n_a) = 0,834_4$

RESULTATS.

Le tableau I contient les résultats de nos mesures de forces électromotrices des piles:

A) $- Hg / Hg_2Cl_2 / \underset{m_1}{HCl} / H_2 / \underset{m_2}{HCl} / Hg_2Cl_2 / Hg +$

B) $- Hg / Hg_2Cl_2 / \underset{m_1}{HCl} / \underset{m_2}{HCl} / Hg_2Cl_2 / Hg +$

C) $+ H_2 / \underset{m_1}{HCl} / \underset{m_2}{HCl} / H_2 -$

et les nombres de transports calculés d'après ces valeurs.

Au sujet de ce tableau, il y a lieu d'indiquer ce qui suit:

1) m_1 et m_2 représentent les concentrations d'acide en mol.-gr. par 1000 gr. d'eau. Elles ont été choisies égales à celles utilisées par Duboux et ses collaborateurs pour les mesures cinétiques.

2) E_A, E_B, E_C, sont les valeurs des f,é,m. mesurées des piles A, B, et C à 25°.

3) n_a et n_c sont les nombres de transport de l'anion et du cation calculés à l'aide des relations:

$$n_a = \frac{E_C}{E_A} \quad ; \quad n_c = \frac{E_B}{E_A}$$

4) (n_c Harned) indique la moyenne arithmétique des nombres de transport calculés à partir des valeurs de H.S.Harned et E.C. Derby[1] pour chacune de nos concentrations d'acide.

---

1) Am.Soc. 61. 3113. (1919)

Tableau I. $t = 25^{o}$.

m_1	m_2	E_A	E_B	E_C	n_a	n_c	n_c Harned.
1,0	0,1	-0,11948	-0,09995	0,01954	0,164	$0,836_5$	$0,836_5$
4,101	1,0	-0,11390	-0,09443	0,01956	$0,171_7$	$0,829_1$	0,842
4,101	0,1	-0,23356	-0,19443	0,03907	$0,167_3$	$0,832_5$	0,837

Le but de ces recherches étant de déterminer les nombres de transport à partir des mesures de f.é.m. de piles avec et sans transport, il est intéressant de comparer nos résultats avec ceux de Harned[1]. Or nous constatons, en examinant le tableau I que notre valeur du nombre de transport du cation dans les milieux 0,1 m. et 1,0 m. ($0,836_5$) coincide remarquablement avec la moyenne arithmétique des nombres de transport de Harned aux concentrations correspondantes ($0,836_5$).

Par contre, pour les solutions 4,101 - 1,0 m. et 4,101 - 0,1 m. cet accord n'existe plus; dans le premier cas notre chiffre est de 0,013 inférieur à la moyenne arithmétique des valeurs de Harned et dans le second cas cette même différence est de 0,005. Ces écarts sont en dehors des limites d'erreurs. En effet, il est facile de montrer qu'une erreur de 0,12 mV sur E entraîne une différence de 0,001 sur n_c. Nous nous trouvons donc en présence de divergences auxquelles il s'agit de donner une signification.

1) loc.cit.

Il est nécessaire d'insister sur le fait très important suivant: en utilisant la méthode des f.é.m. nous mettons en présence deux solutions de concentrations différentes qui donnent lieu à des phénomènes de diffusion. Nous avons ainsi à faire à un milieu hétérogène. La valeur obtenue par cette mesure dans un tel milieu est donc un "nombre de transport moyen effectif" (appelé ainsi par Carter et Léa[1]) qui n'est pas comparable aux différents nombres de transport moyens que l'on peut calculer.

Dans leur mémoire, Harned et Derby[2] ont calculé par la méthode des f.é.m. les nombres de transport de l'acide chlorhydrique en solutions aqueuses et additionnées de quantités croissantes de dioxane.

Pour atteindre les nombres de transport exacts, ils ont appliqué une méthode de dérivation compliquée, en rapportant leurs mesures de f.é.m. de piles avec et sans transport à des intervalles de concentration réguliers et petits. Ils utilisent la formule établie par G.Rutledge[3]

$$\frac{dE}{dE_T} = f(E) = \frac{1}{12}h(C_{-2}E_{-2} + C_{-1}E_{-1} + C\,E + C_1E_1 + C_2E_2)$$

où dE/dE_T est l'inclinaison de la tangente pour une valeur de la variable dépendante E ; h est la grandeur de l'intervalle choisi pour la variable indépendante;

---

1) J.Chem. Soc. 127. 487. (1925)
2) Am.Soc. 61 3113. (1939)
3) Phys.Rev.40. 262. (1932)

E_{-2}, E_{-1}, etc. sont les valeurs successives de la variable dépendante et C_{-2}, C_{-1}, etc. sont des constantes.

Les valeurs de n_c obtenues de cette manière sont reportées sur un graphique en fonction de E_T qui permet de lire les valeurs de n_c pour les concentrations entières en acide.

En effectuant la partie expérimentale de notre sujet, nous ne connaissions pas les résultats de Harned et Derby publiés en 1939. Nous avons choisi des intervalles de concentrations qui ne nous permettent pas d'appliquer leur méthode de dérivation.

Cependant, il est intéressant de constater chez d'autres auteurs aussi, que le nombre de transport moyen du cation mesuré par la méthode des f.é.m. en solutions concentrées décroît à mesure que l'intervalle de concentration augmente. Dans une publication de Carter et Lea[1] nous relevons les valeurs suivantes:

Tableau II. $t = 18^o$

m_1	m_2	e'	E'	n_a	$(1-n_a)$
1,776	1,0	0,0060	0,0382	0,157	0,843
2,23	1,0	0,0100	0,0604	0,166	0,834
3,74	1,0	0,0184	0,1129	0,165	0,835
4,62	1,0	0,0235	0,1386	0,169	0,831
5,72	1,0	0,0304	0,1758	0,173	0,827

m_1 et m_2 sont les concentrations des solutions d'acide chlorhydrique,

e' est la f.é.m. de la pile avec transport

E' celle de la pile sans transport

n_a est le nombre de transport de l'anion obtenu en faisant le rapport $\frac{e'}{E'} = n_a$.

Ce tableau montre d'une manière très nette la décroissance de $n_c = (1-n_a)$ pour des intervalles de concentration croissants. Lorsque la molalité d'une solution augmente de 1,776 à 5,72, celle de l'autre solution étant maintenue constante et égale à 1,0, on observe une diminution du nombre de transport du cation de 0,843 à 0,827.

Ces résultats ne s'accordent pas avec la moyenne arithmétique calculée et justifient la désignation de "nombre de transport effectif moyen" pour les valeurs obtenues par la méthode des forces électromotrices.

Parmi les auteurs qui ont exécuté des mesures semblables aux nôtres, mais pour des solutions diluées, citons Ferguson[1], qui a gardé l'une des concentrations d'acide égale à 0,0333 molale, et a fait varier l'autre de 0,2 m à 0,000333 m. Il a obtenu à 18° des nombres de transport du cation comprisentre 0,836 et 0,830 qui correspondent à ceux de Harned.

---

1) J.Phys.Chem.20. 328 (1921)

France et Morran[1] indiquent la valeur de 0,829 à 25° pour les solutions 0,1 m et 0,01 m qui coincide avec le chiffre moyen de Harned de 0,828[5], tandis que Tibor Erdey-Grûz[2] donne pour le même domaine de concentration le chiffre de 0,824 à 25° .

C.Drucker et G.Riethof[3] obtiennent à 20°, pour des solutions de 0,02 à 0,1 m, des nombres de transport légèrement inférieurs au chiffre moyen calculé à partir des valeurs de Harned. On trouvera en outre dans leur mémoire l'indication d'autres travaux concernant les piles avec et sans transport.

Ces résultats montrent que dans le cas de solutions diluées, la méthode des forces électromotrices permet d'atteindre les nombres de transport réels correspondant aux valeurs résultant de l'application d'autres méthodes de mesures, alors que pour les solutions concentrées on obtient des chiffres qui ne sont plus en accord avec ces valeurs.

---

1) J.Am.Chem. Soc. 46 19 (1924)
2) Z.Phys.Chem. 131. 81 (1928)
3) Z.Phys.Chem. 111. 1 (1924)

Vérification de nos mesures

Nous avons montré à la page 14, que la différence des forces électromotrices des piles avec transport B) et C) doit être égale à celle de la pile sans transport A).

Dans le tableau III, nous reproduisons les valeurs des f.é.m. de chaque pile et la différence B) - C).

Tableau III

	0,1 m & 1,0m	1,0 m & 4,1 m	0,1 m & 4,1 m
B)	- 0,09995	- 0,09443	- 0,19443
C)	0,01954	0,01956	0,03909
B) - C)	- 0,11949	- 0,11399	- 0,23352
A)	- 0,11948	- 0,11390	- 0,23356

Ces chiffres montrent un très bon accord entre la différence B) - C) et A). Ceci témoigne en faveur de la bonne reproductibilité de nos mesures.

* * * * *

Résultats des mesures des nombres de transport de HCl par la méthode d'Hittorf.

Dans le tableau IV, nous reproduisons les résultats des mesures des nombres de transport de l'acide chlorhydrique 4,1 m. par la méthode d'Hittorf. Les trois premières colonnes indiquent respectivement le No de la mesure, l'intensité du courant (mesurée à l'aide d'un milliampèremètre), et la durée de l'électrolyse. La quatrième colonne contient le poids d'argent déposé dans le coulomètre lors de chaque essai. Nous avons fait figurer ensuite la perte totale théorique en gramme d'HCl, provoquée par le passage du courant; elle est calculée en fonction du poids d'argent déposé dans le coulomètre. Les pertes anodique et cathodique, exprimées également en gramme d'HCl, sont calculées en connaissant les concentrations initiale et finale, ainsi que le poids de la solution du compartiment correspondant. Pour évaluer la perte cathodique, nous avons dû tenir compte de la quantité d'HCl formé lors de la réduction du chlorure d'argent de l'électrode par l'hydrogène libéré au cours de l'électrolyse. Les deux dernières colonnes, enfin, relèvent les nombres de transport de l'anion et du cation, dont le mode de calcul est représenté dans l'exemple donné précédemment p.63.

Tableau IV

Nombres de transport de HCl 4,1 m. obtenus par la méthode d'Hittorf

Solution: HCl 4,1 m. Tempér.: 25° ± 0,05°

Essai No	Int. mA	Durée min.	Ag dép. coulom. gr. Ag	Perte tot. gr. HCl	Perte anod. gr. HCl	Perte cath. gr. HCl	n_a	n_c
1	20	90	0,1163	0,03931	0,0058	0,0098	0,249	———
2	15	165	0,1589	0,05370	0,0350	0,0142	0,264	0,652
3	40	150	0,4053	0,13698	———	0,0168	0,123	———
4	40	195	0,5257	0,17767	0,1351	———	———	0,762
5	30	300	0,5971	0,20180	0,1633	0,0469	0,232	0,809
6	30	300	0,6002	0,20285	0,1542	0,0336	0,165	0,753

Valeur moyenne de Harned: $n_c = 0,843$

En examinant le tableau IV, on est frappé, tout d'abord, par le manque de reproductibilité des nombres de transport de l'anion et du cation. Ce dernier varie en effet de 0,652 à 0,809, tandis que celui de l'anion prend des valeurs comprises entre 0,123 et 0,264. En outre, ces valeurs ne correspondent pas

avec le chiffre publié par Harned pour HCl 4 m: n_c = 0,843. On remarque d'autre part que la somme des pertes anodique et cathodique est tantôt plus élevée, tantôt nettement inférieure à la perte théorique totale. Et pourtant, toutes les précautions semblent avoir été prises pour assurer aux mesures une bonne reproductibilité: après chaque essai, nous avons examiné les causes d'erreurs et modifié en conséquence l'appareillage et la technique de mesure. Nous avons attaché un soin tout particulier à la pesée des compartiments, des électrodes et du coulomètre, ainsi qu'à la détermination du titre des différentes fractions de solution. Chacunè d'elles a été titrée deux fois avec une erreur ne dépassant pas 1 ‰. Nous avons effectué l'électrolyse avec des intensités de courant de 15, 2o, 3o, et 4o milliampères. L'expérience a montré qu'une intensité de courant plus élevée provoque un léger dégagement gazeux aux électrodes, qui fausse naturellement les résultats. La durée d'électrolyse est limitée par la "saturation" des électrodes; nous avons interrompu la mesure sitôt que le voltmètre, branché aux électrodes, accusait une augmentation de la différence de potentiel de 0,1 à 0,5 volt. Cette élévation de la

différence de potentiel indique en effet l'apparition de phénomènes accessoires aux électrodes. Celles-ci ont été modifiées, comme nous l'avons décrit dans la partie théorique, de manière à présenter la plus grande surface totale possible.

Signalons encore que les changements de concentration dus au phénomène de migration des ions n'ont pas atteint le compartiment médian, ni même les compartiments anodique et cathodique moyens.

Il semble donc bien que le manque de reproductibilité de nos mesures soit imputable d'une part à la méthode elle-même. L'exemple de mesure que nous avons reproduit nous indique une erreur relative de $\pm$ 9 % sur le nombre de transport du cation et de $\pm$ 42 % sur celui de l'anion. Ces erreurs considérables proviennent du fait que les changements de concentration résultant de l'électrolyse sont très faibles par rapport à la forte concentration du milieu. Pour diminuer ces erreurs, il faudrait augmenter la quantité de courant d'électrolyse, ce qui n'est pas possible pour les raisons déjà citées plus haut. A ces erreurs il s'en ajoute encore d'autres dues probablement à des réactions indésirables au voisinage des électrodes, telles que dissolution de chlore libre dans la solution du compartiment anodique, et absorbtion incomplète de l'hydrogène par la cathode.

Nous pouvons conclure de ce qui précède que la méthode d'Hittorf, du moins dans la forme où nous l'avons utilisée, ne se prête pas à une détermination exacte des nombres de transport dans les milieux concentrés.

* * * * *

R E S U M E

1° Nous avons mesuré à 25° la force électromotrice des piles avec et sans transport suivantes:

A) $- Hg / Hg_2Cl_2 / \underset{m_1}{HCl} / H_2 / \underset{m_2}{HCl} / Hg_2Cl_2 / Hg +$

B) $- Hg / Hg_2Cl_2 / \underset{m_1}{HCl} / \underset{m_2}{HCl} / Hg_2Cl_2 / Hg +$

C) $+ H_2 / \underset{m_1}{HCl} / \underset{m_2}{HCl} / H_2 -$

pour des concentrations d'acide chlorhydrique respectivement égales à:

1,0 m et 0,1 m

4,1 m et 1,0 m

4,1 m et 0,1 m

2° A partir de ces mesures et en faisant usage des relations:

$$\frac{E_B}{E_A} = n_c \qquad \text{et} \qquad \frac{E_C}{E_A} = n_a$$

où E_A, E_B et E_C sont les forces électromotrices des piles précédentes, nous avons déterminé les nombres de transport des ions ^{+}H et ^{-}Cl de l'acide chlorhydrique aux concentrations correspondantes.

3° Dans le cas des solutions diluées (1,0 m et 0,1 m), la méthode de détermination des nombres de transport par les forces électromotrices a permis d'obtenir un résultat qui coincide remarquablement avec les données de Harned. En revanche, les valeurs obtenues pour les milieux concentrés sont nettement inférieures à la moyenne des chiffres de Harned; la méthode des forces électromotrices paraît donner un nombre de transport "effectif moyen", différent du nombre de transport réel. Pour atteindre ce dernier, il faudrait faire appel à un mode de calcul différentiel impossible à appliquer dans notre cas en raison du choix de la concentration des solutions étudiées.

4° Afin de compléter notre étude, nous avons cherché à déterminer les nombres de transport de l'acide chlorhydrique en solution concentrée (4,1 m) par la méthode d'Hittorf. Il était intéressant pour nous de pouvoir comparer les valeurs obtenues par cette méthode à celles données par les forces électromotrices.

La méthode d'Hittorf n'a pas permis d'obtenir des valeurs reproductibles, et ceci pour plusieurs raisons:

Les causes d'erreurs sont inhérentes à la méthode elle-même à la suite de phénomènes secondaires qui apparaissent dans le voisinage des électrodes; ces réactions limitent la quantité de courant qui

traverse la solution et empêchent de provoquer des variations suffisamment grandes de la concentration des compartiments anodique et cathodique.

D E U X I E M E P A R T I E .

Le rôle de la jonction de KCl sat. dans les piles de concentration.

P R I N C I P E S .

1) Piles de concentration avec jonction de KCl sat.

Dans la première partie de ce travail, nous avons étudié les piles de concentration avec transport suivantes:

B) - $Hg / Hg_2Cl_2 / \underset{e_1}{HCl\ m_1} / \underset{e_5}{HCl\ m_2} / Hg_2Cl_2 / Hg$ +

C) + $H_2 / \underset{e_3}{HCl\ m_1} / \underset{e_5}{HCl\ m_2} / H_2$ -

dont les forces électromotrices sont données par les relations:

(15) $$E_B = n_c \frac{RT}{F} \ln \frac{a_H \cdot a_{Cl}(2)}{a_H \cdot a_{Cl}(1)}$$

(16) $$E_C = n_a \frac{RT}{F} \ln \frac{a_H \cdot a_{Cl}(1)}{a_H \cdot a_{Cl}(2)}$$

En introduisant une liaison de KCl entre les deux solutions d'acide m_1 et m_2, on forme deux nouvelles piles correspondant au schéma suivant:

D) $- \; Hg \;/\; Hg_2Cl_2 \;/\; \underset{e_1}{HCl}\,(\underset{}{m_1}) \;/\; \underset{e_5}{KCl\,(sat)} \;/\; \underset{e_6}{HCl}\,(\underset{}{m_2}) \;/\; \underset{e_2}{Hg_2Cl_2} \;/\; Hg \; +$

E) $+ \; H_2 \;/\; \underset{e_3}{HCl}\,(\underset{}{m_1}) \;/\; \underset{e_5}{KCl\,(sat)} \;/\; \underset{e_6}{HCl}\,(\underset{}{m_2}) \;/\; \underset{e_4}{H_2} \; -$

Les f.é.m. de ces deux piles sont composées des potentiels d'électrodes connus e_1, e_2, e_3 et e_4, et de deux potentiels e_5 et e_6 que nous appellerons potentiels de contact. Ces deux potentiels e_5 et e_6 prennent naissance au contact de deux solutions différentes, une solution de HCl à une concentration donnée m_1 ou m_2 d'une part, et une solution saturée de KCl d'autre part. Ces solutions ont un ion commun: le Cl^-. En supposant que l'on peut assimiler les ions K^+ aux ions H^+, nous ramenons le phénomène de diffusion au cas simple de la présence de deux ions, les ions H^+ et les ions Cl^-. Dans ces conditions, il est possible de calculer le potentiel de diffusion par la formule bien connue de Nernst (p.16)

$$e_5 = n_c \frac{RT}{F} \ln \frac{a_H(1)}{a_K} + n_a \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl}(KCl)}{a_{Cl}(1)}$$

$$e_6 = n_c \frac{RT}{F} \ln \frac{a_H(2)}{a_K} + n_a \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl}(KCl)}{a_{Cl}(2)}$$

En vertu du postulat de Mac Innes: $a_{Cl}(KCl) = a_K$, les relations précédentes peuvent s'écrire:

$$e_5 = n_c \frac{RT}{F} \ln \frac{a_H\ (1)}{a_{Cl}(KCl)} + n_a \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl}(KCl)}{a_{Cl}\ (1)}$$

$$e_6 = n_c \frac{RT}{F} \ln \frac{a_H\ (2)}{a_{Cl}(KCl)} + n_a \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl}(KCl)}{a_{Cl}\ (2)}$$

D'aprés nos conventions, la f.é.m. de la pile D) est égale à la somme algébrique des potentiels partiels:

$$E_D = e_1 - e_5 + e_6 - e_2 = (e_1 - e_2) + (e_6 - e_5)$$

$$(e_1 - e_2) = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl}(2)}{a_{Cl}(1)}$$

$$(e_6 - e_5) = n_c \frac{RT}{F} \ln \frac{a_H(2)}{a_{H}(1)} + n_a \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl}(1)}{a_{Cl}(2)}$$

$$= n_c \frac{RT}{F} \ln \frac{a_H\ (2)}{a_{H}(1)} - n_a \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl}(2)}{a_{Cl}(1)}$$

E_D devient:

$$E_D = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl}(2)}{a_{Cl}(1)} + n_c \frac{RT}{F} \ln \frac{a_H(2)}{a_{H}(1)} - n_a \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl}(2)}{a_{Cl}(1)}$$

En groupant les termes on obtient finalement:

$$E_D = (1 - n_a) \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl}(2)}{a_{Cl}(1)} + n_c \frac{RT}{F} \ln \frac{a_H(2)}{a_H(1)} =$$

$$(21) = n_c \frac{RT}{F} \ln \frac{a_H \cdot a_{Cl}(2)}{a_H \cdot a_{Cl}(1)} = 2\, n_c \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm}(2)}{a_{\pm}(1)}$$

Il importe de connaitre exactement la signification du terme (n_c) qui figure dans la formule ci - dessus. Remarquons à ce propos qu'il n'est pas identique à celui de la formule 15 (p.11) pour la pile sans KCl. Nous avons formé dans la pile E_D la jonction suivante:

$$\begin{matrix} HCl & / & KCl & / & HCl \\ m_1 & & sat & & m_2 \end{matrix}$$

Les deux solutions HCl m_1 et HCl m_2 sont ici séparées par une solution de KCl sat. qui ne permet pas l'échange d'ions de la solution de gauche à celle de droite. En effet, les liaisons entre HCl m_1 - KCl sat. et HCl m_2 - KCl sat. sont assurées par deux jonctions mobiles. Ce mode de jonction, comme nous l'avons vu précédemment, consiste à éviter un mélange brusque des solutions en renouvelant constamment les liquides en contact.

Dans les zones de contact entre les solutions acides et la solution de KCl sat., les ions H^+ et Cl^- tendent à diffuser dans la solution de KCl. Or, les ions K^+ et Cl^- ayant des mobilités voisines et beaucoup plus petites que celle des ions H^+, ils ralentissent ainsi le déplacement de ceux-ci, en d'autres termes ils freinent le mouvement de migration dans le champ électrique. Nous pouvons donc admettre que le processus global de la diffusion est réglé uniquement par les ions K^+ et Cl^- de la solution saturée de KCl. Ces constatations nous engagent à dire que le nombre de transport (n_c) figurant dans la formule (21) ne concerne que la solution de KCl. Etant donné que ses deux ions ont des nombres de transport très voisins de 0,5 (n_a = 0,495), on peut écrire: $n_a \simeq n_c \simeq 0,5$. La formule (21) se simplifie et devient:

$$(22)\quad E_D = 2.0,5\,\frac{RT}{F}\ln\sqrt{\frac{a_H \cdot a_{Cl}(2)}{a_H \cdot a_{Cl}(1)}} = \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{\pm}(2)}{a_{\pm}(1)}$$

Nous arrivons ainsi à la même expression que Corran et Lewis, Mc Kenna, etc.

Un raisonnement identique peut être répété pour la pile E (réversible par rapport à l'ion H^+) et l'on obtient une expression semblable à la précédente:

$$(23)\quad E_E = 2 \cdot 0{,}5\,\frac{RT}{F}\ln\sqrt{\frac{a_H \cdot a_{Cl}^{(1)}}{a_H \cdot a_{Cl}^{(2)}}} = \frac{RT}{F}\ln\frac{a \pm (1)}{a \pm (2)}$$

On peut aboutir aux mêmes formules en partant d'une autre hypothèse: supposons que dans la jonction $\underset{m_1}{HCl}$ / $\underset{sat}{KCl}$ / $\underset{m_2}{HCl}$, la solution saturée de KCl supprime complètement le potentiel de diffusion. Le travail de dilution effectué par le passage d'une mol.-gr. d'HCl de la solution concentrée m_1 à la solution diluée m_2 est égal à: $RT \ln \frac{a \pm (1)}{a \pm (2)}$.

Puisque la pile fonctionne de manière réversible, nous pouvons égaler ce travail de dilution au travail électrique réversible - EF et nous aurons:

$$RT \ln \frac{a \pm (1)}{a \pm (2)} = - EF$$

(Le signe - est conforme à la convention de Lewis et Randall (cf. p. 7).) On peut encore écrire:

$$- E = \frac{RT}{F}\ln\frac{a \pm (1)}{a \pm (2)}$$

Pour la pile réversible pour l'anion, cette relation devient:

$$(22)\qquad E_D = \frac{RT}{F}\ln\frac{a \pm (2)}{a \pm (1)}$$

et pour celle réversible pour le cation on a:

$$(23)\qquad E_E = \frac{RT}{F}\ln\frac{a \pm (1)}{a \pm (2)}$$

Corran et Lewis ont vérifié ces deux formules dans le cas de solutions diluées, jusqu'à 1 N. D'autres auteurs ont cependant laissé entrevoir que ces expressions sont en défaut dans les milieux concentrés et que les divergences sont d'autant plus grandes que la concentration est plus élevée. Nos mesures ont également confirmé ces écarts. Il est fort probable que les solutions concentrées donnent lieu à des phénomènes plus éloignés de la réversibilité. Nous en tiendrons compte en introduisant dans les formules (22) et (23) un facteur de correction que nous désignerons par: Potentiel de contact.

Les formules généralisées seront donc:

$$(22') \qquad E_D = \frac{RT}{F} \ln \frac{a \pm (2)}{a \pm (1)} + \pi$$

$$(23') \qquad E_E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a \pm (1)}{a \pm (2)} + \pi$$

Ces potentiels de contact peuvent être calculés par la méthode de Cohen et Tombrock.

Calcul des potentiels de contact π

Cohen et Tombrock[1] ont décrit une méthode pour mesurer la différence de potentiel à la surface de séparation entre deux solutions de sulfate de zinc. Ils admettent que ce même principe peut être appliqué à d'autres solutions. Ainsi, dans les piles D) et E), les potentiels de contact π sont égaux en grandeur mais agissent dans des directions opposées par rapport au sens du courant dans les piles. En soustrayant E_E de E_D nous aurons:

$$E_D + E_E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a \pm (2)}{a \pm (1)} + \pi + \frac{RT}{F} \ln \frac{a \pm (1)}{a \pm (2)} + \pi$$

$$E_D + E_E = 2\pi \; ; \qquad \text{d'où} \qquad \pi = \frac{E_D + E_E}{2}$$

Cette dernière relation nous permet de calculer le potentiel de contact entre les solutions acides de concentrations différentes et la solution saturée de KCl.

---

1) Z. Electrochemie 13. 612. (1907)

METHODE EXPERIMENTALE

Préparation des électrodes.

Les électrodes à hydrogène et au calomel ont été préparées selon les indications données dans la première partie de ce travail.

Produits utilisés.

Nous avons employé les mêmes produits que ceux mentionnés à la page.

Le chlorure de potassium était un produit "puris. pro analysi" de la maison Merck. Nous en avons préparé une solution saturée dans l'eau distillée.

Montage des piles.

Nous avons formé les piles avec transport réversibles par rapport à l'anion et au cation suivantes:

D) $- Hg \,/\, Hg_2Cl_2 \,/\, \underset{m_1}{HCl} \,/\, \underset{sat.}{KCl} \,/\, \underset{m_2}{HCl} \,/\, Hg_2Cl_2 \,/\, Hg \; +$

E) $+ \; H_2 \,/\, \underset{m_1}{HCl} \,/\, \underset{sat.}{KCl} \,/\, \underset{m_2}{HCl} \,/\, H_2 \; -$

La jonction des deux solutions d'HCl m_1 et m_2 est effectuée par deux jonctions mobiles associées en série. Ce genre de liaison double nous a donné des valeurs très stables. Il faut avoir soin, cependant, de régler les vitesses d'alimentation des deux jonctions mobiles de manière à ce qu'elles soient égales entre elles (environ 20 gouttes à la minute).

Mesures.

Nos mesures ont été effectuées comme précédemment à la température de 25° ± 0,05° C par la méthode de compensation de Poggendorff. Nous ne roviendrons pas sur leur technique, déjà décrite à la page 43.

R E S U L T A T S

Nous nous proposons d'étudier, à la lumière de nos résultats, le domaine d'application des différentes formules proposées pour exprimer la force électromotrice des piles avec transport et jonction de KCl sat.

Les valeurs des coefficients d'activité des ions H et Cl que nous avons introduites dans nos calculs sont tirées de la publication de Duboux et Rochat[1]:

molalité en HCl	γ_{Cl}	γ_{H}	γ_{HCl}
4,1 m	0,597	5,628	1,833
1,0 m	0,600	1,112	0,817
0,5 m	0,651	0,901	0,766
0,1 m	0,776	0,825	0,800

Le tableau V contient l'ensemble des mesures et calculs que nous avons faits en vue de comparer différentes formules avec les valeurs expérimentales correspondantes.

Au sujet de ce tableau, il convient de donner les indications suivantes:

1) D)mes. est la valeur expérimentale à 25° de la f.é.m. de la pile:

$$- Hg \; Hg_2Cl_2 \; / \; HCl_{m_1} \; / \; KCl \; sat. \; / \; HCl_{m_2} \; / \; Hg_2Cl_2 \; / \; Hg +$$

---

1) Helv.chim.acta

2) D)calc. Corran — représente la valeur calculée en utilisant l'expression:

(18) $$\frac{RT}{F} \ln \frac{a \pm (2)}{a \pm (1)}$$

3) D)calc. Duboux — est la valeur calculée à l'aide de la formule:

(19) $$\frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl}(2)}{a_{Cl}(1)}$$

4) E) mes. — est la f.é.m. de la pile:

$$+ \quad H_2 \;/\; \underset{m_1}{HCl} \;/\; \underset{sat.}{KCl} \;/\; \underset{m_2}{HCl} \;/\; H_2 \quad -$$

5) E)calc. Duboux — est la valeur calculée en utilisant l'expression:

(20) $$\frac{RT}{F} \ln \frac{a_H(1)}{a_{H(2)}}$$

6) A) mes. — est la f.é.m. de la pile sans transport déjà citée dans la première partie de ce travail:

$$- \quad Hg \;/\; Hg_2Cl_2 \;/\; \underset{m_1}{HCl} \;/\; H_2 \;/\; \underset{m_2}{HCl} \;/\; Hg_2Cl_2 \;/\; Hg \quad +$$

7) 2D)calc. Corran — est le double des valeurs de la troisième colonne et doit être égal à A). Il est identique à: D) - E) Duboux

8) D)-E) mes. — est obtenu en faisant la différence des f.é.m. des piles D) et E).

Tableau V

Molal.	D mes.	D)calc. Corran	D)calc. Duboux	E) mes.	E)calc. Duboux	A) mes.	2D)calc. Corran	D)-E) mes.
4,101 0,1 m	-0,12640	-0,11670	-0,08866	0,10714	0,14473	-0,23356	-0,23340	-0,23354
4,101 1,0 m	-0,06721	-0,05701	-0,03612	0,04690	0,07791	-0,11415	-0,11402	-0,11411
0,1 m 1,0 m	-0,05989	-0,05969	-0,05254	0,05962	0,06682	-0,11948	-0,11938	-0,11951

En comparant les deuxième et troisième colonnes de ce tableau, on remarque que dans le cas des solutions 0,1 m. et 1,0 m., la formule de Corran et Lewis (18) donne une valeur très voisine de celle mesurée pour la pile avec transport D) correspondante. La différence de 0,2 mV est dans les limites d'erreurs des mesures de ces auteurs; ils n'ont donc pas introduit d'erreur supplémentaire dans leurs calculs en négligeant le potentiel de diffusion. Aux concentrations plus élevées, par contre, la valeur calculée est inférieure de 10,2 mV et 9,7 mV à la valeur mesurée. Ce résultat montre que l'approximation de Corran et Lewis n'est plus entièrement valable lorsque les concentrations grandissent. Il est nécessaire dans ce cas de joindre à la formule un facteur de correction qui tient compte de phénomènes apparaissant au contact de solutions concentrées. C'est ainsi que nous avons introduit dans les formules (22') et (23') un facteur de correction π que nous calculerons plus loin.

Quant aux formules proposées par M. Duboux, elles donnent des valeurs très différentes des résultats expérimentaux. Pour la pile D), réversible par rapport à l'anion, on observe entre la force électromotrice calculée et mesurée des différences de 7,3 mV, 31,1 mV et 37,7 mV dans l'ordre croissant des concentrations. Pour la pile E), réversible par rapport au cation, ces mêmes différences sont de 7,2 mV, 31,0 mV et 37,6 mV.

On remarque ainsi que les formules (22) et (23), où figurent les activités moyennes des solutions d'HCl, donnent des valeurs plus voisines de celles mesurées que les expressions correspondantes de Duboux (19) et (20) où n'interviennent que les activités individuelles des ions H et Cl.

Ces constations n'ont du reste rien d'étonnant puisqu'une étude de la force électromotrice des piles avec transport et jonction de KCl sat. faite précédemment nous a conduit aux formules (22) et (23) (p. 85)

L'examen du tableau V montre donc sans aucun doute possible que les piles avec transport et jonction de KCl sat., réversibles soit pour l'anion, soit pour le cation, mesurent les activités moyennes des solutions en présence, et non les activités individuelles des ions. Leur force électromotrice, par

conséquent, sera exprimée par les formules:

$$(22') \qquad E_D = \frac{RT}{F} \ln \sqrt{\frac{a_H \cdot a_{Cl}(2)}{a_H \cdot a_{Cl}(1)}} + \pi$$

$$(23') \qquad E_E = \frac{RT}{F} \ln \sqrt{\frac{a_H \cdot a_{Cl}(1)}{a_H \cdot a_{Cl}(2)}} + \pi$$

le facteur π tenant compte des phénomènes complexes qui apparaissent dans la zone de contact de deux solutions différentes.

Remarquons enfin le bon accord existant entre la différence des f.é.m. des piles D) et E) et celle de la pile sans transport A) (colonnes 7 et 9 du tableau V), qui témoigne de la valeur de nos mesures.

Détermination des potentiels de contact ¶

Dans le tableau VI nous avons consigné les résultats obtenus par la méthode de Cohen et Tomcrock (cf. p. 86) appliquée aux piles D) et E):

D) $- \; Hg \; / \; Hg_2Cl_2 \; / \; \underset{m_1}{HCl} \; / \; \underset{sat.}{KCl} \; / \; \underset{m_2}{HCl} \; / \; Hg_2Cl_2 \; / \; Hg \; +$

E) $+ \; H_2 \; / \; \underset{m_1}{HCl} \; / \; \underset{sat.}{KCl} \; / \; \underset{m_2}{HCl} \; / \; H_2 \; -$

Tableau VI

Molalité	F.é.m. Pile D) volt	F.é.m. Pile E) volt	$\frac{D)+E)}{2}$ mV
4,1 et 0,1 m	- 0,12640	0,10714	- 9,63
4,1 et 1,0 m	- 0,06721	0,04690	- 10,15
1,0 et 0,1 m	- 0,05989	0,05962	- 0,13

Les potentiels de contact résultant de la liaison:

$$\underset{m_1}{HCl} \; / \; \underset{sat.}{KCl} \; / \; \underset{m_2}{HCl}$$

sont indiqués dans la dernière colonne. En considérant les deux concentrations inférieures 1,0 m. et 0,1 m., on observe que le potentiel de contact correspondant est très faible (0,13 mV). Il peut donc être négligé dans les mesures potentiométriques dont la précision ne doit pas être plus grande que 0,1 mV. En revanche, ce potentiel prend une valeur 7 à 8 fois

plus forte dans le cas des solutions 4,1 m et 1,0 m d'une part, et 4,1 m et 0,1 m d'autre part.

Ces résultats indiquent d'une manière très nette que l'introduction d'une liaison de KCl sat. entre deux solutions d'acide chlorhydrique à des concentrations différentes ne suffit pas à éliminer complétement le potentiel de jonction liquide. Celui-ci est négligeable dans le cas de solutions acides jusqu'à 1,0 molales, mais il croît avec la concentration au - delà de cette limite.

Dans le tableau VII nous avons comparé les valeurs mesurées des f.é.m. des piles D) et E) avec celles que donnent les formules (22) et (23) (cf.p.85) dans lesquelles nous avons introduit les potentiels de contact calculés à la page précédente par la méthode de Cohen et Tombrock.

Tableau VII

Molalité	D calc.	Pot.de contact π	D calc. $+\pi$	D mes.	E calc. $+\pi$	E mes.
4,1 / 0,1	-0,12670	-0,00963	-0,12633	-0,12640	0,10707	0,10714
4,1 / 1,0	-0,06701	-0,01015	-0,06716	-0,06721	0,04686	0,04690
0,1 / 1,0	-0,05969	-0,00014	-0,05983	-0,05989	0,05955	0,05962

On constate une concordance excellente entre

les valeurs des expressions:

$$(22') \qquad E_D = \frac{RT}{F} \ln \frac{a \pm (2)}{a \pm (1)} + \pi$$

$$(23') \qquad E_E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a \pm (1)}{a \pm (2)} + \pi$$

et les forces électromotrices des piles D) et E) correspondantes.

Nous pouvons donc en conclure que les relations ci-dessus expriment bien les forces électromotrices des piles avec transport et jonction de KCl sat. si l'on a soin de tenir compte du potentiel de contact qui n'est pas supprimé par la liaison de KCl sat.

Influence de la jonction de KCl sat. sur la force électromotrice des piles de concentration.

Nos mesures permettent encore d'observer l'influence directe de la jonction de KCl sat. sur la f.é.m. des piles de concentration en comparant les f.é.m. des piles B) et C) (étudiées dans la première partie de ce travail) avec celles des piles D) et E).

B) $- \; Hg \,/\, Hg_2Cl_2 \,/\, \underset{m_1}{HCl} \,/\, \underset{m_2}{HCl} \,/\, Hg_2Cl_2 \,/\, Hg \; +$

D) $- \; Hg \,/\, Hg_2Cl_2 \,/\, \underset{m_1}{HCl} \,/\, \underset{sat}{KCl} \,/\, \underset{m_2}{HCl} \,/\, Hg_2Cl_2 \,/\, Hg \; +$

C) $+ \; H_2 \,/\, \underset{m_1}{HCl} \,/\, \underset{m_2}{HCl} \,/\, H_2 \; -$

E) $+ \; H_2 \,/\, \underset{m_1}{HCl} \,/\, \underset{sat}{KCl} \,/\, \underset{m_2}{HCl} \,/\, H_2 \; -$

Les piles B) et D) de même que C) et E) ne diffèrent entre elles que par l'interposition d'une solution saturée de KCl entre les deux solutions de HCl m_1 et m_2. La différence entre leurs forces électromotrices, que nous faisons figurer au tableau VIII, est donc due à l'effet de la liaison de KCl sat.

Tableau VIII

Molalité en HCl	E_B volt	E_D volt	E_B-E_D mV	E_C volt	E_E volt	E_C-E_E mV
4,1 0,1	-0,19443	-0,12640	-68,03	0,03909	0,10714	-68,0
4,1 1,0	-0,09443	-0,06721	-27,22	0,01956	0,04690	-27,3
1,0 0,1	-0,09995	-0,05989	-40,06	0,01954	0,05962	-40,0

D'après ce tableau, on remarque que l'introduction d'une liaison de KCl sat. entre les deux solutions d'HCl d'une pile de concentration, réversible pour l'anion ou pour le cation, a pour effet d'augmenter la force électromotrice de cette pile (en valeur relative). Or, selon nos conventions, le potentiel de diffusion est négatif. L'augmentation de la f.é.m. résulte donc d'une diminution du potentiel de diffusion.

Le tableau VIII montre que cette diminution est considérable: elle est de 40 mV pour les sol. 1,0 m & 0,1 m, 27 mV pour les sol. 4,1 m & 1,0 m, et atteint 68 mV dans le cas des sol. 4,1 m & 0,1 m.

R E S U M E

1° Nous avons mesuré à 25° la force électromotrice des piles avec transport et jonction de KCl sat. suivantes:

D) $- Hg / Hg_2Cl_2 / \underset{m_1}{HCl} / \underset{sat.}{KCl} / \underset{m_2}{HCl} / Hg_2Cl_2 / Hg +$

E) $+ H_2 / \underset{m_1}{HCl} / \underset{sat.}{KCl} / \underset{m_2}{HCl} / H_2 -$

pour des concentrations d'HCl m_1 et m_2 respectivement égales à:

1,0 m et 0,1 m

4,1 m et 1,0 m

4,1 m et 0,1 m

2° Pour exprimer la force électromotrice de la pile D), Corran et Lewis, ainsi que d'autres auteurs, ont utilisé la formule:

(18) $$E_D = \frac{RT}{F} \ln \sqrt{\frac{a_H \cdot a_{Cl}(2)}{a_H \cdot a_{Cl}(1)}}$$

en négligeant le potentiel de jonction liquide. Considérant que les piles D) et E) sont réversibles soit pour l'anion soit pour le cation, M. Duboux nous a proposé d'exprimer leur force électromotrice en fonction des activités individuelles des ions par les

relations suivantes:

(19) $$E_D = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl}(2)}{a_{Cl}(1)}$$

(20) $$E_E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_H(1)}{a_H(2)}$$

En remplaçant, dans ces expressions, les activités des ions par les données de Duboux et Rochat, nous avons pu comparer les valeurs ainsi obtenues avec les forces électromotrices des piles correspondantes D) et E). Les relations (19) et (20) ont donné des résultats très différents des forces électromotrices mesurées, tandis que la formule (18) s'applique sans correction pour les concentrations plus faibles que 1,0 m. La formule (18) est encore valable aux concentrations plus élevées si on lui joint un facteur de correction qui tient compte des phénomènes de diffusion.

3° Les forces électromotrices des piles D) et E) sont donc exprimées par les relations:

(22) $$E_D = \frac{RT}{F} \ln \frac{a \pm (2)}{a \pm (1)} + \pi$$

(23) $$E_E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a \pm (1)}{a \pm (2)} + \pi$$

4° La méthode de Cohen et Tombrock nous a permis de calculer ces potentiels de contact (π) à partir des mesures de forces électromotrices.

Ces potentiels de contact ont les valeurs suivantes:

molalité en HCl	π
4,1 m et 0,1 m	- 9,63 mV
4,1 m et 1,0 m	- 10,15 mV
1,0 m et 0,1 m	- 0,13 mV

5° Nous avons cherché à interpréter l'influence du KCl sat. sur le potentiel de jonction liquide qui se traduit par une diminution de ce potentiel et non par sa suppression, comme certains auteurs l'ont supposé.